

## LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

**Patent number:** JP2001281671  
**Publication date:** 2001-10-10  
**Inventor:** TOMIOKA YASUSHI; OKISHIRO KENJI; UMEDA HIROYUKI; OAKU HITOTSUGU; KONDO KATSUMI  
**Applicant:** HITACHI LTD  
**Classification:**  
 - **international:** G02F1/1337; C08G73/10; G02F1/1333; G02F1/1343; G02F1/1368  
 - **European:**  
**Application number:** JP20000097820 20000330  
**Priority number(s):**

Also published as:

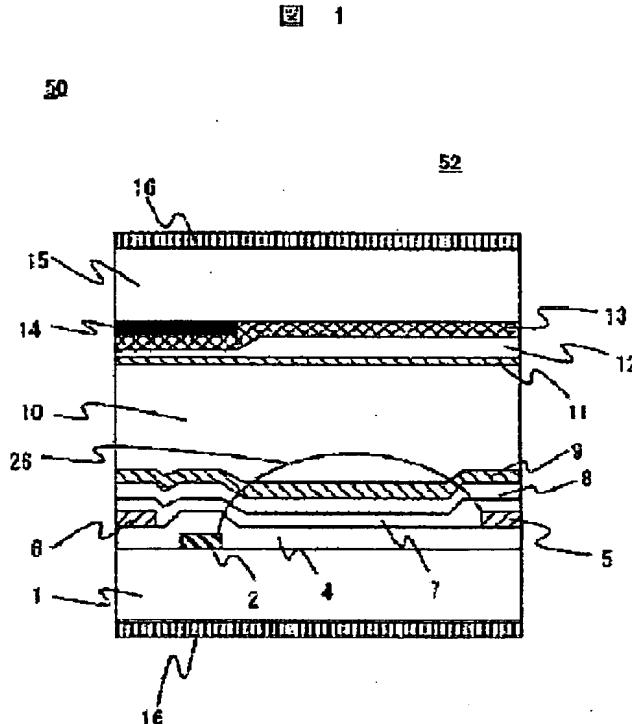
 US6704082 (B2)  
 US2001048498 (A1)

[Report a data error here](#)

**Abstract of JP2001281671**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a liquid crystal display device, having reduced display unevenness due to image sticking and a residual image phenomenon and with high image quality, with respect to a liquid crystal display device using an IPS(in-plane switching) mode, in which a liquid crystal is rotationally operated mostly inside a plane, and displaying is carried out using birefringence of the liquid crystal.

**SOLUTION:** In the liquid crystal display device comprising a pair of substrates of which at least one is transparent, a liquid crystal layer held between the substrates, a pixel electrode, a common electrode and an active element on one of the substrates and alignment control layers and polarizing plates formed on the respective substrates, the image sticking and generation of the residual image are prevented by forming the pair of the alignment control layers with an organic polymer of polyamic acid type or polyamic acid ester type with 60% or higher relative imide ratio or by disposing at least one or more insulation layers between the alignment control layer on the side of the substrate, on which a group of the electrodes is formed and the pixel and common electrodes thereunder so as to flatten the end parts of the electrodes and to moderate the electric field concentrating.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

**Best Available Copy**

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-281671  
(P2001-281671A)

(43)公開日 平成13年10月10日 (2001. 10. 10)

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I            | マーク <sup>7</sup> (参考) |
|--------------------------|-------|----------------|-----------------------|
| G 0 2 F 1/1337           | 5 2 0 | C 0 2 F 1/1337 | 5 2 0 2 H 0 9 0       |
| C 0 8 G 73/10            |       | C 0 8 G 73/10  | 2 H 0 9 2             |
| G 0 2 F 1/1333           | 5 0 5 | G 0 2 F 1/1333 | 5 0 5 4 J 0 4 3       |
| 1/1343                   |       | 1/1343         |                       |
| 1/1368                   |       | 1/136          | 5 0 0                 |

審査請求 未請求 請求項の数38 O.L (全 22 頁)

(21)出願番号 特願2000-97820 (P2000-97820)

(22)出願日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(71)出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地(72)発明者 旨岡 安  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内(72)発明者 沖代 寛次  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内(74)代理人 100075096  
弁理士 作田 康夫

最終頁に続く

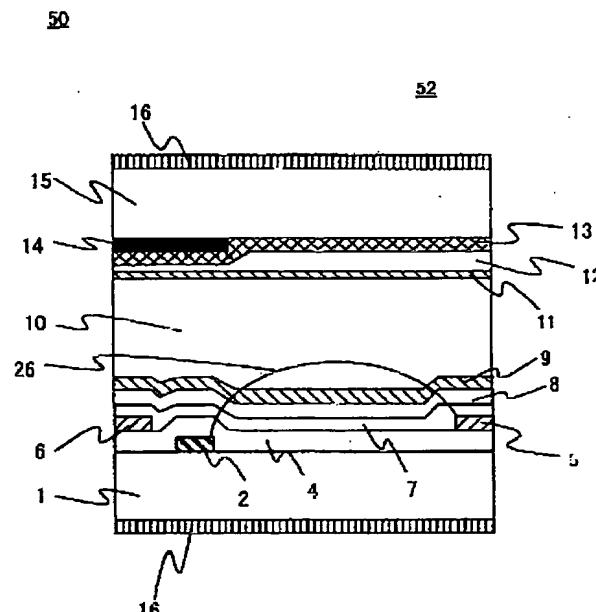
## (54)【発明の名称】 液晶表示装置

## (57)【要約】

【課題】IPS方式の液晶表示装置において、画像の焼き付き、残像現象を低減させ、表示むら発生。

【解決手段】少なくとも一方が透明な一対の基板と、その基板間に挟持された液晶層と、一方の基板に画素電極及び共通電極並びに能動素子と、各基板上に形成された配向制御膜と偏光板とからなる液晶表示装置で、一対の配向制御膜を相対イミド化率を60%以上のポリアミック酸系またはポリアミック酸エステル系の有機高分子にする、または電極群が形成してある基板側の配向制御膜とその下にある画素電極および共通電極との間に少なくとも一層以上の絶縁膜を介在させて、電極端部を平坦化して電界の集中を緩和して画像の焼き付きおよび残像発生を防止する。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも一方が透明な一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層と、前記一対の基板の少なくとも一方の基板に画素電極及び共通電極並びに能動素子を配置し、前記画素電極及び前記共通電極間に電圧を印加することにより前記液晶層の液晶を制御して表示を行う液晶表示装置において、前記一対の基板上の前記液晶層に接触するそれぞれの面上には配向制御膜を有し、該配向制御膜は、相対イミド化率60%以上のポリアミック酸系又はポリアミック酸エステル系の有機高分子である液晶表示装置。

【請求項2】前記配向制御膜は、相対イミド化率70%以上のポリアミック酸系又はポリアミック酸エステル系の有機高分子である請求項1の液晶表示装置。

【請求項3】前記能動素子は薄膜トランジスタである請求項1又は2の液晶表示装置。

【請求項4】前記画素電極と前記共通電極の少なくとも一方は、透明電極で構成されている請求項1～3のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項5】前記透明導電膜は、イオンドープ酸化チタン膜、又はイオンドープ酸化亜鉛膜(ZnO)で構成されている請求項4の液晶表示装置。

【請求項6】前記液晶層と前記一対の基板との二つの界面における液晶分子の配向制御方向は、ほぼ同一方向である請求項1～5のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項7】前記アミック酸エステル系の有機高分子が、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基の少なくとも一種以上を含んでいる請求項1～6のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項8】前記一対の配向制御膜の少なくとも一方が、光反応性の材料層である請求項1～7のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項9】前記光反応性の材料層に、ほぼ直線に偏光した光を照射して配向制御膜を形成する請求項8の液晶表示装置。

【請求項10】前記液晶層のプレチルト角が5度以下である請求項1～9のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項11】少なくとも一方が透明な一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層と、前記一対の基板の少なくとも一方の基板に画素電極及び共通電極並びに能動素子を配置し、前記画素電極及び前記共通電極間に電界を印加することにより前記液晶層の液晶を制御して表示を行う液晶表示装置において、

前記一対の基板上の前記液晶層に接触するそれぞれの面上に配向制御膜を形成し、

前記電極が形成されている基板側の前記配向制御膜と、前記画素電極または前記共通電極のうち前記配向制御膜に近い方の電極との間には、少なくとも1層以上の絶縁膜を配置した液晶表示装置。

【請求項12】少なくとも一方が透明な一対の基板と、該一対の基板間に挟持された液晶層と、前記一対の基板の少なくとも一方の基板に画素電極及び共通電極並びに能動素子を配置し、前記画素電極及び前記共通電極間に電界を印加することにより前記液晶層の液晶を制御して表示を行う液晶表示装置において、前記画素電極と前記共通電極の間には、少なくとも2層以上の絶縁膜を配置した液晶表示装置。

【請求項13】電極が形成されている基板側の前記配向制御膜と、前記画素電極または前記共通電極のうち前記配向制御膜に近い方の電極との間に介在する前記絶縁膜の厚みTが、前記画素電極と前記共通電極の間隔Lの1/4以上の厚さである請求項11または12の液晶表示装置。

【請求項14】電極が形成されている基板側の前記配向制御膜と、前記画素電極または前記共通電極のうち前記配向制御膜に近い方の電極との間に介在する前記絶縁膜の厚みTが、前記画素電極と前記共通電極の間隔Lの1/2以上の厚さである請求項11または12の液晶表示装置。

【請求項15】前記絶縁膜の誘電率 $\epsilon_{PAS}$ の大きさが前記液晶層の平均誘電率 $\epsilon_{LC}$ 以下である請求項11の液晶表示装置。

【請求項16】液晶の動作による光学特性の変化が表示に寄与する表示領域内の前記画素電極と前記共通電極の間隔Lと前記表示領域内の液晶層の厚みDが、 $L < 2D$ の関係が成立つように構成されている請求項11～15のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項17】前記絶縁膜または前記配向制御膜の少なくとも一方により前記画素電極および前記共通電極の最上部の液晶と接する配向制御膜表面の段差が平坦化されていることを特徴とする請求項11～16のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項18】前記画素電極、前記共通電極が形成されている基板側の液晶と接する配向制御膜表面の段差が、50nm以下である請求項17の液晶表示装置。

【請求項19】少なくとも液晶の動作による光学特性の変化が表示に寄与する全表示領域をカバーする範囲に、前記絶縁膜が形成されている請求項11～18のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項20】前記絶縁膜の少なくとも一層が無機絶縁膜である請求項11～19のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項21】前記絶縁膜の少なくとも一層が有機絶縁膜である請求項11～19のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項22】前記絶縁膜が有機絶縁膜および無機絶縁膜の2層構成である請求項11～19のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項23】前記絶縁膜の少なくとも一層が窒化珪

素、酸化珪素、ポリシロキサン系の少なくとも一種からなる無機絶縁膜である請求項20又は22記載の液晶表示装置。

【請求項24】前記有機絶縁膜は、ポリイミド系、アクリル系、エポキシアクリレート系のうち少なくとも一種の有機高分子材料である請求項21又は22の液晶表示装置。

【請求項25】前記能動素子は薄膜トランジスタである請求項11～24のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項26】前記画素電極と共通電極の少なくとも一方が透明電極で構成されている請求項11～25のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項27】前記透明導電膜はイオンドープ酸化チタン膜、又はイオンドープ酸化亜鉛膜( $ZnO$ )で構成されている請求項26の液晶表示装置。

【請求項28】前記液晶層と前記一対の基板との二つの界面における液晶分子の配向制御方向がほぼ同一方向である請求項11～27のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項29】前記一対の基板上の前記液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜が相対イミド化率が60%以上であるポリアミック酸系またはポリアミック酸エステル系の有機高分子である請求項11～28のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項30】前記配向制御膜の相対イミド化率が70%以上であるポリアミック酸系またはポリアミック酸エステル系の有機高分子である請求項11～28のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項31】前記アミック酸エステル系の有機高分子が、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基の少なくとも一種以上を含んでいる請求項29または30の液晶表示装置。

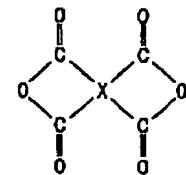
【請求項32】前記一対の基板上の前記液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜の表面弾性率が1GPa以上である請求項11～28のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項33】前記一対の基板上の前記液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜と前記液晶層との界面のガラス転移温度 $T_g$ が前記液晶層を形成する液晶組成物のネマティック等方相転移温度 $T(N-I)$ 以上であることを特徴とする請求項11～28のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項34】前記一対の基板上の前記液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜のガラス転移温度 $T_g$ が220°C以上であることを特徴とする請求項11～28のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項35】前記配向制御膜が、化学式 $H_2N-R-NH_2$ で示すジアミン化合物と、化学式

【化1】



で示すテトラカルボン酸二無水物からなるポリアミック酸の脱水閉環した有機高分子であり、その繰り返し構造の中のR及びXに、高分子の分子軸の回転を可能にする結合基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、メタ結合、オルト結合が合わせて3個以下である請求項11～28のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項36】前記一対の配向制御膜の少なくとも一方が、光反応性の材料層である請求項11～35のいずれかに記載の液晶表示装置。

【請求項37】前記光反応性の材料層に、ほぼ直線に偏光した光を照射して配向制御膜を形成する請求項36記載の液晶表示装置。

【請求項38】前記液晶層のプレチル角が5度以下である請求項11～37のいずれかに記載の液晶表示装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクティブマトリクス型液晶表示装置に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】通常、液晶表示装置の表示は、一対の基板間に挟まれた液晶層の液晶分子に電界を印加することにより液晶分子の配向方向を変化させ、それにより生じた液晶層の光学特性の変化により行われる。

【0003】従来のアクティブ駆動型液晶表示装置は、液晶を挟持する一対の基板のそれぞれに電極を設け、液晶に印加する電界の方向が基板界面にほぼ垂直になるよう設定され、液晶の光旋光性を利用して表示を行うツイステッドネマチック(TN)表示方式に代表される。このTN方式の液晶表示装置においては視野角が狭いことが最大の課題とされている。

【0004】一方、歯電極を用いて発生する電界が基板面にほぼ平行な成分を有するようにして液晶をほぼ面内で回転動作させ、液晶の複屈折性を用いて表示を行うインーブレーン・スイッチング(In-Plane Switching: IPS)方式が、U.S.P.4,345,249号、WO91/10936号により開示されている。このIPS方式は液晶分子の面内スイッチングに起因して従来のTN方式に比べて広視野角であり、低負荷容量などの利点があり、TN方式に代わる新たな液晶表示装置として有望視され近年急速に進歩している技術である。また、電圧を印加する少なくともどちらか一方の電極を透明導電膜で構成することにより、透過率を向上させたIPS方式も特開平

9-73101号公報により開示されている。このような視角特性（輝度コントラスト比、階調・色調反転）に優れ、明るい液晶表示装置は、表示領域が大きなモニターやテレビなどへ向けた有力な技術である。

【0005】しかしながら、上述のように表示性能が優れたIPS方式の液晶表示装置でも、長時間使用すると表示ムラや残像と呼ばれる画像の焼き付きなどの表示不良が発生することがある。特に、この画像の焼き付け、残像の問題は、長時間の同一パターン表示を行った後に別の表示パターンを表示させた場合に、それまで表示されていた表示パターンが同時に表示される現象として認識され、液晶ディスプレイの性能を低下させる要因の一つとなっている。

【0006】この残像現象の発生機構は明らかではないが、従来のTN型液晶表示装置におけるこれら残像・焼き付け表示不良の発生は、各画素の液晶配向制御膜界面に配向制御膜それ自体またはその膜表面へのイオン性成分の吸着等により直流電荷が蓄積し、実効的な電圧が変化してしまうことによると考えられている。すなわち、画素電極上の配向制御膜、又は液晶・配向制御膜の界面において電圧印加時の電位が応答時間内に解消されずに保持・残留することにより、液晶層に掛かる実効的な電圧が変化するために発生する。TN方式ではこのような残像現象と残留直流電圧成分との相関関係が検討され、現在は残留直流電圧が低減されるほど残像現象が改良されることが分かりはじめている。そのため、従来のTN方式の配向制御膜には直流電荷が蓄積し難い性質、即ち、残留直流電圧成分が少ない配向制御膜が要求されている。例えば、特開平8-54631号公報に記載されたTN方式の液晶表示装置に関する公知技術では、残像の原因を駆動上発生する直流電圧によって液晶中のイオン性不純物が配向制御膜に吸着して電界が蓄積するためと考え、配向制御膜に蓄積した電界を緩和するために低抵抗の配向制御膜を用いる方法が提案されている。

【0007】一方、IPS方式においても上述のTN方式と同様に考え、以下のような残像を抑制する技術が提案されている。例えば、特開平7-181439号公報に記載の公知技術では、IPS方式における残像の原因を、液晶分子の双極子が配向制御膜に分極を誘発するためと考え、配向制御膜に誘発される分極を低減するために、液晶分子中の置換基の双極子モーメントを3デバイ以下にして残像を抑制する方法が提案されている。また、特開平7-159786号公報に記載されたIPS方式の液晶表示装置に関する公知技術では、液晶層や配向制御膜、絶縁膜内に生じた分極による電荷を速く緩和するために、表面抵抗の値が $3.3 \times 10^{11} \sim 2.5 \times 10^{18} \Omega/cm^2$ の範囲である配向制御膜や絶縁膜を用いる方法や、液晶、配向制御膜、絶縁膜それぞれの誘電率と抵抗率の積で表される緩和時間の相対的関係を規定して残像を低減する方法が提案されている。また、特開

平10-123526号公報に記載されたIPS方式の液晶表示装置に関する公知技術では、液晶に電界を印加するための電極群が形成された基板に対向する基板側の配向制御膜をイオン吸着性の高い配向制御膜にすることによって残像を低減する方法が提案されている。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来TN方式において残像現象と相関があった残留直流電圧をIPS方式についても検討したところ、(1) 残像の発生する液晶表示素子と発生しないものとの残留直流電圧値に有意な差がほとんど無いこと、(2) このIPS方式では画像の焼き付けが半永久的に持続し黒レベルの低下やコントラストの著しい低下を引き起こすものがあること、が分かった。

【0009】また、残像、焼き付け領域の液晶の配向方向を調べると、初期に設定した配向方向から駆動時の配向方向に微妙な大きさの角度だけ回転していることもあり、初期配向方向に完全に戻りきらず、コントラスト低下および隣接画素間で階調反転などを引き起こし画質の低下を招いていることが分かった。

【0010】以上の点から、IPS方式の残像、焼き付け現象は従来のTN方式とは全く異なったIPS方式固有の残像メカニズムに基づいていると考えられ、液晶を基板面内で動作させ液晶の複屈折性を用いて表示を行うIPS方式特有の画像の焼き付け、残像問題の解決が求められている。また、透明な電極を用いて電極面上の液晶の動作も画像表示に利用する高透過型のIPS方式液晶表示装置においても、同等以上の残像問題が発生しており、これらの残像の対策方法が求められている。

【0011】本発明の目的は、液晶をほぼ面内で回転動作させ液晶の複屈折性を用いて表示を行うIPS方式を用いた液晶表示装置において、画像の焼き付け・残像現象による表示むらが少なく、高画質の液晶表示装置を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は量産性に優れた高画質の液晶表示装置を提供することにある。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の液晶表示装置の一つの実施態様によれば、少なくとも一方の基板に画素電極及び共通電極並びに能動素子を配置し、画素電極及び共通電極間に電圧をかけることにより液晶層の液晶を制御して表示を行い、一对の基板上の液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一对の配向制御膜が、相対イミド化率60%以上のポリアミック酸系またはポリアミック酸エステル系の有機高分子であるというものである。

【0014】望ましくは、配向制御膜の相対イミド化率は、約70%以上のポリアミック酸系又はポリアミック酸エステル系の有機高分子である。

【0015】さらに、アミック酸エステル系の有機高分

子が、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基の少なくとも一種以上を含んでいることが好ましい。

【0016】本発明の液晶表示装置の別の実施態様によれば、少なくとも一方の基板に画素電極及び共通電極並びに能動素子を配置し、画素電極及び共通電極間に電界を印加することにより液晶層の液晶を制御して表示し、一対の基板上の液晶層に接触するそれぞれの面上には一対の配向制御膜が形成され、電極が形成されている基板側の配向制御膜と、画素電極または共通電極のうち配向制御膜に近い方の電極との間に少なくとも1層以上の絶縁膜を介在しているというものである。

【0017】また、絶縁膜の厚みTが画素電極と共通電極の間隔Lの1/4以上の厚さであるというものである。さらには、絶縁膜の厚みTが画素電極と共通電極の間隔Lの1/2以上の厚さであると更に良い。また、絶縁膜の誘電率 $\epsilon_{PAS}$ の大きさが液晶層の平均誘電率 $\epsilon_{LC}$ 以下であることが望ましい。ここで、液晶層の平均誘電率 $\epsilon_{LC}$ は液晶層の空間平均した誘電率として、

$$\epsilon_{LC} = (\epsilon_{\parallel} + 2\epsilon_{\perp})/3$$

$\epsilon_{\parallel}$ は液晶の配向ベクトル、分子軸に平行な成分、 $\epsilon_{\perp}$ は液晶の配向ベクトル、分子軸に垂直な成分として求めることができる値である。

【0018】さらに、この液晶表示装置は、表示領域内における画素電極と共通電極の間隔Lと表示領域内の液晶層の厚みDがL < 2Dの関係が成り立つように構成されている。

【0019】さらにまた、絶縁膜および/または配向制御膜により画素電極および共通電極の最上部の液晶と接する配向制御膜表面の段差が平坦化されている。また基板側の液晶と接する配向制御膜表面の段差が5nm以下に平坦化されていることが望ましい。

【0020】また、少なくとも液晶の動作による光学特性の変化が表示に寄与する全表示領域をカバーする範囲に、絶縁膜が形成されている。

【0021】さらに、本発明の液晶表示装置の別の実施態様によれば、少なくとも一方の基板に画素電極及び共通電極並びに能動素子を配置し、画素電極及び共通電極間に電界を印加することにより液晶層の液晶を制御して表示し、画素電極と共通電極の間に少なくとも2層以上の絶縁膜が介在しているというものである。

【0022】電極が形成されている基板側の配向制御膜と、画素電極または共通電極のうち配向制御膜に近い方の電極との間に少なくとも1層以上の絶縁膜、または画素電極と共通電極の間に介在する絶縁膜の少なくとも一層が塗化シリコン系、酸化シリコン系、ポリシロキサン系のうち少なくとも一種の材料からなるというものである。

【0023】また、絶縁膜の少なくとも一層がポリイミド系、アクリル系、エポキシアクリレート系のうち少な

くとも一種の有機高分子材料からなるというものである。

【0024】また、絶縁膜が有機絶縁膜および無機絶縁膜の2層構成であるというものである。

【0025】さらに本発明の他の実施態様によれば、一対の基板上の液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜の相対イミド化率が60%以上であるポリアミック酸系またはポリアミック酸エステル系の有機高分子であるというものである。さらには配向制御膜の相対イミド化率が約70%以上のポリアミック酸系又はポリアミック酸エステル系の有機高分子が望ましい。また、アミック酸エステル系の有機高分子が、メチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基の少なくとも一種以上を含んでいるというものである。

【0026】また、一対の基板上の液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜の表面弾性率が1GPa以上であるというものである。

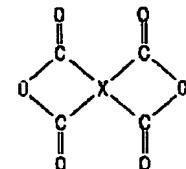
【0027】また、一対の基板上の液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜と液晶層との界面のガラス転移温度 $T_g$ が液晶層を形成する液晶組成物のネマチック等方相転移温度 $T_{(N-I)}$ 以上であるというものである。

【0028】また、一対の基板上の液晶層に接触するそれぞれの面上に形成された一対の配向制御膜のガラス転移温度 $T_g$ が220°C以上であるというものである。

【0029】さらに、配向制御膜が、化学式 $H_2N-R-NH_2$ で示すジアミン化合物と、化学式

【0030】

【化2】



【0031】で示すテトラカルボン酸二無水物からなるポリアミック酸の脱水閉環した有機高分子であり、その繰り返し構造の中のR及びXに、高分子の分子軸の回転を可能にする結合基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、メタ結合、オルト結合が合わせて3個以下であるというものである。

【0032】また、本発明では、一対の配向制御膜の少なくとも一方が、光反応性の材料層であるというものである。さらに光反応性の材料層に、ほぼ直線に偏光した光を照射して配向制御膜を形成するというものである。

【0033】また、本発明は、液晶層のプレチルト角が5度以下の場合にさらに効果的である。

【0034】さらに、画素電極と共通電極の少なくとも一方が透明電極で構成されている。透明導電膜はイオン

ドープ酸化チタン膜、又はイオンドープ酸化亜鉛膜(ZnO)で構成されている。

【0035】また、液晶層と一対の基板との二つの界面における液晶分子の配向制御方向がほぼ同一方向であるというものである。

【0036】

【発明の実施の形態】まず、本発明の前提となるIPS方式の動作原理を図10を例に用いて説明する。

【0037】図10(a), (b)はIPS方式の液晶素子1画素内での液晶の動作を示す側断面を、図10(c), (d)はその正面図を表す。

【0038】電圧無印加時のセル側断面を図10(a)に、その時の正面図を図10(c)に示す。一方の基板の内側に線状電極2, 5が形成され、基板表面は対となる基板の双方とも配向制御膜9, 11となっており、基板間には液晶組成物10が挟持されている。この例ではその誘電異方性は正と仮定しているが、負の液晶組成物では液晶分子の長軸と短軸の方向を入れ換えるだけでIPS方式は同様に実現可能である。

【0039】棒状の液晶分子10は、配向制御膜9, 11との結合により両基板界面において共に電極2, 5長手方向(図10(c)正面図)に若干の角度をもつ方向30の向きに配向制御されており、電圧無印加時には液晶層内ではほぼ一様にこの初期配向方向を向いた状態となっている。ここで、画素電極5と共通電極2のそれぞれに異なる電位を与え、それらの間の電位差により液晶組成物層に電界26を印加すると、液晶組成物が持つ誘電異方性と電界との相互作用により図10(b), (d)に示したように液晶分子は電界方向にその向きを変える。このとき液晶組成物層の屈折異方性と偏光板16の作用により本液晶表示装置の光学特性が変化し、この変化により表示を行う。

【0040】本発明の課題である残像、画像の焼き付け現象は、人間の視感度が最も敏感な暗レベル又は中間調領域で著しい輝度変化を示すため問題となっている。

【0041】以下、残像現象について説明する。

【0042】平面状のITOなどの透明導電膜を用いるTN方式において、表示のための電界を印加すると電極エッジの一部の領域を除いて、表示領域全面に均一な電界が形成される。しかし電極エッジ領域には中央部分とは異なり電界の集中が発生し、液晶の動作自身も均一な電界が形成されている中央部分のそれとは異なることがある。また液晶中にイオン性成分が含まれる場合には電界が集中する電極エッジ領域に特異的に集まり残像などの表示不良を誘発することが知られている。従って、TN方式はこの電極エッジ領域をブラックマトリクスなどを用いて遮光し表示には影響しない構成にしている。

【0043】一方、IPS方式では細長い櫛歯状又は短冊状の電極を用いて電界を印加するため、電極間に形成される基板面にはほぼ平行な電界が印加される領域に加

え、電界が集中し易い電極端部(エッジ)の領域も表示に寄与する。特に、櫛歯状又は短冊状の電極の数が増える場合、又は電極の少なくとも一方が透明導電膜で形成され電極上の領域も画像の表示領域として用いる場合には、電界集中し易い電極端部(エッジ)の割合が増えるため電極端部(エッジ)が表示に与える影響はさらに大きくなり無視できない。また、液晶層の厚みDに比べ電極間隔Lが狭い場合には相対的に電極エッジの電界集中もさらに増大し、また表示領域全体に占めるエッジ領域の面積割合も増加する。

【0044】このような電界集中が見られる場合の残像の抑制策を鋭意検討した結果、以下の2通りの方法が効果的であることが分かった。

【0045】(1) 液晶/配向制御膜の界面で対策する方法。

【0046】(2) 液晶セルの構成を変更して電界集中の影響を低減する方法。

【0047】以下にそれについて詳しく述べる。

【0048】先ず、電界が強い場合、液晶中のイオン性成分が電界の最も強い電極エッジ近傍に掃き寄せられ、配向制御膜表面に吸着し、それが残留することによって残像として認識されると考えられる。

【0049】そこで本発明者らが鋭意検討した結果、配向制御膜の膜質を変えることで液晶中のイオン性成分の吸着挙動が大きく影響を受けることを見出した。

【0050】配向制御膜は、通常ポリイミド系材料が広く用いられている。これらポリイミド系の配向制御膜は、一般にはその前駆体であるポリアミック酸ニスを塗布し、焼成処理による脱水縮合反応、いわゆるイミド化反応により耐熱性の高いポリイミド膜を形成する。その後、ラビング処理を施し液晶の配向制御膜として用いられる。一般にはイミド化の割合、いわゆるイミド化率は材料組成、すなわち構成成分である酸無水物やジアミン化合物、さらに焼成温度や時間などのプロセス条件により大きな影響を受ける。本発明者がポリアミック酸からなる数種の配向制御膜を用いて検討した結果、ポリイミド又はポリアミック酸を構成する酸無水物やジアミン化合物の分子構造に依存するところもあるが、むしろ相対イミド化率との相関が大きいことが分かった。図11には、組成の異なる液晶組成物に対し、様々なポリアミック酸化合物からなる配向制御膜の組み合わせで、残像強度とそれらの相対イミド化率の相関関係を示した。ここで、相対イミド化率とは、赤外吸収スペクトル上の1500cm<sup>-1</sup>付近のベンゼン環骨格のC=C伸縮振動ピーク強度I(C=C)に対する1380cm<sup>-1</sup>付近のイミド結合のC-N伸縮振動ピーク強度I(C-N)の比率R<sub>1</sub>=I(C=C)/I(C-N)を用い、ポリアミック酸がほぼ完全にイミド化反応すると想定される300°C、1時間の焼成イミド化したサンプルの上記比率R<sub>0</sub>=I<sub>0</sub>(C=C)/I<sub>0</sub>(C-N)を100としたときの相対

値、

$$\text{相対イミド化率}(\%) = \frac{(R/R_0) \times 100}{\{I(C=C)/I(C-N)\}/\{I_0(C=C)/I_0(C-N)\} \times 100} \cdots (1)$$

と定義している。この測定方法は、電極が付いた基板を切り出し、それをFT-IR-ATR法による直接測定又はサンプルを削りだしマイクロペレットに成形後IRの吸収スペクトルを測定し、その後そのサンプルを30°C、1時間の焼成イミド化処理後同様の測定を行い、上式(1)に従い相対イミド化率を決定する。従って、図11から分かるように、相対イミド化率約60%以上で残像強度が著しく減少しており、配向制御膜の相対イミド化率約60%以上が効果的であることが分かった。また望ましくは相対イミド化率約70%以上が好適であることが分かった。さらにポリアミック酸系以外にポリアミック酸エステルを用いても同様の効果が得られ、またメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステルのようなアルキル部分が比較的短いものが有効であることが分かった。

【0051】また先に述べたように残像強度と画素電極

$$W = K_2 \cdot \Delta \theta / d_m$$

ここで、 $K_2$  は液晶のツイスト弾性定数、 $\Delta \theta$  は液晶の最大回転角、 $d_m$  は配向制御膜界面から液晶の最も回転する部分までの距離に相当し、一般的には液晶セルギャップの約半分に相当すると考えられる。ところが先に述べたように電極エッジ近傍に電界が集中する場合には、その領域の液晶の回転角 $\Delta \theta$  も液晶層全体の平均的な回転角よりは大きくなり、さらに電極近傍の電界が強い分、最も回転する領域が電極近傍に近づき配向制御膜界面から最大回転角度までの距離 $d_m$  が小さくなるため、実効的な回転トルク $W$  が増加すると考えられる。従って、電界集中が起こりやすい櫛歯状又は短冊状の電極のエッジ近傍の領域では配向制御膜表面の弾性変形量が増加する。特に、透明導電膜で電極が形成されている場合にはその割合がさらに増加する。

【0054】したがって、このような残像現象の発生を低減する方法としては、(1) ツイスト弾性定数の小さな液晶組成物を用いた内捻れ変形による回転トルク $W$  の大きさを減少させること、または(2) 配向制御膜の弾性率を増大させ、液晶分子の駆動による回転トルク $W$  の影響を受け難い高弾性率の高分子表面を形成することが有効であることが分かった。

【0055】配向制御膜の高弾性率化を図るための具体策としては、配向制御膜を構成するポリマーの分子構造が剛直で直線性に富んだ構造であることが望ましく、また分子量をなるべく小さくするのが好ましい。さらには単分散系にするのが良い。また配向制御膜の塗布・焼成・硬化・ラビング配向処理後の光架橋反応により高次のネットワークを構築し、力学的に強度を高めるのも良い。分子量を5,000以上に大きくすることによって、ポリマー鎖間の凝集力を増加させ、弾性率の増加を図ること

近傍に残留する直流電位の大きさとの相関が認められないこともあることから、画像の焼き付き、残像は電気的な要因のみというよりはむしろ基板面内方向の液晶分子のねじれ変形の戻り難さ、いわゆる液晶/配向制御膜界面の相互作用に基づくとも考えられる。

【0052】そこで本発明者らが鋭意検討した結果、IPS方式の画像の焼き付き、残像現象の発生は、電界印加による液晶分子の面内捻れ変形に基づき発生する回転トルクにより、液晶分子の初期配向の方向10を規制している配向制御膜表面が弾性変形し、その変形・クリープが液晶配向方向の残留した歪み(残留した画像)であることが分かった。この残留した歪みがある有限の遅延時間とともに回復していく場合が残像、また永久変形の場合には画像の焼き付きとなる。

【0053】この液晶の回転トルクの大きさ $W$  は、

$$\cdots (2)$$

とも可能である。しかし、一方で分子量が300,000以上に大きくなると、配向制御膜ワニスの融液状態でポリマー鎖の絡み合いが発生し、ポリマー鎖の密度の高いパッキングが妨げられることがある。

【0056】また高分子の分子軸の回転を可能にする結合基、-O-, -S-, -CH<sub>2</sub>-, -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, メタ結合、オルト結合が繰り返し単位の中に合わせて3個以下であることが望ましい。なぜならば、ポリマー主鎖の拡散はほとんど起こらないが、上記のような結合基が多数存在すると分子軸回りの回転が容易となり局所的な熱運動が可能となるため、配向制御膜高分子の弾性率の低下を引き起こす結果となる。このような現象は弾性率の温度特性に現れる側鎖の副分散( $T_g(b)$ )として知られている。また、従来のTN方式に用いられる配向制御膜ではプレチルト角を制御するために直鎖アルキル基等の側鎖を導入する方法が用いられているが、IPS方式では視野角の広さを保持するためにも、また上記の観点からもプレチルト角を発生する直鎖アルキル基などの長鎖の枝分かれした側鎖官能基の少ないもの、又はかさ高い側鎖置換基を持たないポリマーが好適である。したがって、このようなポリマーを配向制御膜に用いることにより、プレチルト角(界面チルト角)も5度以下の低い角度に抑えられIPS方式の特徴である広視野角確保のためにも効果的である。従って、先に述べたポリアミック酸エステル系の配向制御膜もメチルエステル基、エチルエステル基、プロピルエステル基のようなアルキル基の長さが短いものが好適である。

【0057】またポリマー配向制御膜の弾性率は周囲の環境条件、特に温度により大きな影響を受けることが知

られている。この観点から上記のような高弾性率配向制御膜の選定の指標として弾性率以外に配向制御膜高分子のガラス転移点  $T_g$  がある。この  $T_g$  が高ければ高いほど配向制御膜の高い弾性率が保証されることになる。この  $T_g$  の大きさと本発明の課題である IPS 方式の残像の大きさの相関をとると配向制御膜の  $T_g$  が 220°C を越えるものが表示性能の許容値を満足する程度までに残像を低減できることがわかった。したがって配向制御膜の  $T_g$  が 220°C 以上のポリマーが望ましい。この  $T_g$  は配向制御膜ポリマーのバルクの値であり、実際に液晶/配向制御膜界面に係わる配向制御膜表面の  $T_g$  は大きく見積もっても約 100°C の低下が予想される。したがって、実際に液晶表示装置としての動作が保証されている -30°C から 70°C の範囲では配向制御膜表面の弾性率の低下はほとんどないと考えられる。また、実際に用いる液晶セルでは配向制御膜と液晶の界面における界面  $T_g$  と、用いる液晶のネマティックー等方相の転移温度  $T(N-I)$  の間に以下のような関係が考えられる。液晶の回転トルク  $W$  の大きさは、先に示した式(2)から分かるように主に液晶のツイスト弾性定数  $K_2$  に比例する。また液晶のツイスト弾性定数  $K_2$  は液晶の温度上昇と共に徐々に低下し、ネマティックー等方相の相転移温度  $T(N-I)$  で急激に減少する。即ち、 $T(N-I)$  点以上では、液晶の回転トルク  $W$  が非常に小さくなり、配向制御膜への応力負荷が著しく減少する。したがって、配向制御膜の表面または液晶層との界面近傍のガラス転移温度  $T_g$  が液晶の  $T(N-I)$  温度よりも高い ( $T_g > T(N-I)$ ) 場合は、配向制御膜表面は非常に硬いガラス状態に近い状態として存在し、液晶の回転トルク  $W$  による弾性変形を受け難くなり、残像の抑制、低減に有効である。

【0058】以上のような観点から、本発明に用いる配向制御膜の合成材料であるアミン成分の化合物およびその他共重合可能な化合物は、例えば、芳香族ジアミンとしては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2, 4-ジアミノトルエン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 6-ジアミノトルエン、ジアミノデュレン、ベンジジン、O-トリジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4"-ジアミノターフェニル、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 7-ジアミノフルオレン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 5-ジアミノピリジン、4, 4'-ビス(p-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2-ビス{4-(p-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{4-(p-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス(m-アミノフェノキシ)ジフェニルスルフォンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】一方、酸成分の化合物およびその他共重合可能な化合物は例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、メチルピロメリット酸二無水物、ジメチレントリメリテート酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジメチレントリメリテート酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルメタンテトラカルボン酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸二無水物としては、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ビスシクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0060】また、溶剤については例えば極性を有する N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキサイド、スルフォラン、ブチラクトン、クレゾール、フェノール、シクロヘキサン、ジメチルイミダゾリジノン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ブチルセルソルブ、ブチルセルソルブアセテート、アセトフェノンなどを用いることができる。

【0061】更に、有機高分子中に例えば  $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ -(アミノエチル)  $\alpha$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムアルコレート、アルミニウムキレート、ジルコニウムキレートなどの表面処理剤を混合もしくは反応することもできる。配向制御膜の形成は一般的なスピンドルコート、印刷、刷毛塗り、スプレー法などによって行うことができる。

【0062】用いる液晶としては、例えば 4-置換フェニル-4'-置換シクロヘキサン、4-置換シクロヘキシル-4'-置換シクロヘキサン、4-置換フェニル-4'-置換ジシクロヘキシル-4'-置換ジフェニル、4-置換-4"-置換ターフェニル、4-置換ビフェニル-4'-置換シクロヘキサン、2-(4-置換フェニル)-5-ピリミジン、2-(4-置換ジオキサン)-5-フェニル、4-置換安息香酸-4'-フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸-4'-置換フェニルエステル、4-置換シクロヘキサンカルボン酸-4'-置換ビフェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキサンカルボニルオキシ)安息香酸-4'-置換フェニルエステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸-4'-置換フェニル

エステル、4-(4-置換シクロヘキシル)安息香酸-4'-置換シクロヘキシルエステル、4-置換-4'-置換ビフェニル等を挙げることができ、これらの化合物の中でも、少なくとも分子の一方の末端にアルキル基、アルコキシ基、アルコキシメチレン基、シアノ基、フッ素基、ジフッ素基、トリフッ素基を有する多成分系の混合液晶組成物が用いられる。

【0063】また、上記のようなラビング処理により配向制御をするポリイミド配向制御膜層ではなく、選択的に光化学反応を生じさせるように偏光光照射処理された光反応性配向制御膜を用いても良い。

【0064】一般的に、光反応性配向制御膜は強いねじれ結合と十分な(数度以上)界面チルト角を付与することが困難とされてきた配向制御方法であるが、IPS方式においては従来のTN方式に代表される縦電界方式と異なり界面チルトが原理的に必要なく、界面チルト角が小さいほど視角特性が良いことが知られている。上記の光反応性配向制御膜では界面チルト角が非常に小さなものとなることは逆に好都合であり、良好な視角特性が期待できる。

【0065】また、このような光反応性の配向制御膜材料の中に光、または熱、または放射線の照射で硬化するポリマー前駆体を前もって混入させ、光配向処理と同時にその前後に上記の硬化処理を行うことによって、光反応性配向制御膜の高弾性率化を可能としIPS特有の残像を更に低減することができる。また、上記のようなポリマー前駆体の混入以外の方法としては、光配向制御膜と基板の間に前記光配向制御膜よりも厚くかつ透明な有機高分子層を介在させ、配向制御膜全体の高弾性率化を図り、本発明の目的を達成することが可能である。絶縁性が高く、透明な有機高分子層の材料としてはアクリル系、またはエポキシアクリレート系の有機高分子材料が好適である。

【0066】また更に、本発明の課題である残像現象は、配向制御膜の膜質のみではなく画素構造にも影響を受けることも分かった。すなわち、画素構造を変更することで上述の電極エッジ領域の電界集中を軽減することが可能であることが分かった。

【0067】具体的には、電極群が形成されている基板側の配向制御膜と、画素電極または共通電極のうち配向制御膜に近い方の電極との間に少なくとも1層以上の絶縁膜を介在させることによって、電極エッジ領域の電界の密度を低減することができる。また、画素電極、共通電極部分は通常電極の厚みに相当する段差が配向制御膜表面に発生する。この場合にはその形状効果も働き、電界の集中があるため絶縁膜を形成することで平坦化し段差エッジの効果を低減することが有効である。さらに絶縁膜は厚い方がより有効に電界集中を低減し、また誘電率の小さな物質を用いるとさらに効果的である。望ましくは液晶層の平均誘電率より小さな誘電率の絶縁膜材料

が良い。電界を緩和するために十分な厚さの絶縁膜を平坦化させて形成するためには、スピンドル、印刷、ディップなどの塗布方式による製膜方法が望ましい。例えば、無機膜に比べ一般に誘電率が低い有機膜や、低誘電率で厚膜化が可能なポリシロキサン系のような無機の塗布膜材料も効果的である。また、一般にポリイミド系の配向制御膜も誘電率約4の絶縁膜として働くため、上記の絶縁膜と同様、配向制御膜の膜厚が厚い方が望ましい。さらに一層で厚膜化、平坦化、更に絶縁性を両立させることができが困難な場合には、少なくとも2層以上の積層膜としてそれらの機能を分担して形成することが有効である。例えば、絶縁性の高い塗化珪素、酸化珪素などの無機の絶縁膜の上に、厚膜、平坦化が容易な有機の塗布膜又は無機系のポリシロキサンなどの塗布膜を積層して所望の絶縁膜を形成しても良い。

【0068】そこで本発明に係わる第一の実施の形態として、液晶層中に電界を発生させる画素電極と共に共通電極の少なくとも一方、もしくは両方を透明導電膜で構成したIPS方式の液晶表示装置を検討した。図1は、本発明の第一の実施形態である液晶表示装置の構成を説明する画素部分の側断面図である。図2は、本発明の第一の実施形態である液晶表示装置の電極構造を示す正面図である。

【0069】図1及び図2に示すように、本発明の第一の実施形態である液晶表示装置50は、一对の透明なガラス製の基板1,15と、基板1,15の間に挟持された液晶10と、電圧印加によって図1中の符号26で模式的に示される基板面に平行な成分を有する電界を発生させるよう、基板1に形成された共通電極2及び画素電極5並びに信号電極6及び能動素子である薄膜トランジスタ(TFT)17と、基板1,15上の液晶10に接触する面上に形成された液晶の配向制御膜9,11と、液晶の配向状態に応じて光学特性を変える光学手段である偏光板16とからなる。尚、能動素子としては、他に薄膜ダイオードも使用可能であるが、スイッチング素子としての動作特性に優れたTFTの使用が好ましい。

【0070】そして、本発明の第一の実施形態である液晶表示装置50では、薄膜トランジスタ17の作用により共通電極2と画素電極5との間に電界26を発生させ、液晶10の液晶分子を電界26と直交するように基板1とほぼ平行な面内でスイッチ動作させることによって画像表示を行う。

【0071】以上の本発明の第一の実施形態である液晶表示装置を使用して、画素電極5と配向制御膜9との間に介在する絶縁膜7、又は保護絶縁膜8の膜厚と残像のレベルとの相関を検討した結果、絶縁膜又は保護膜7,8の膜厚が厚くなるほど残像のレベルが低下していく傾向があることが分かった。

【0072】電界が集中し易い電極エッジ部分に絶縁膜を形成することにより、電気力線の密度が低下し、集中

の程度が緩和される。さらに、液晶の回転トルクWによる界面の戻り難さに対しては液晶の最大回転角度までの距離d mをできる限り電極側界面から遠ざけることが有効である。

【0073】図12(a)は、電極幅w、電極間隔Lの2本の短冊状電極の電極間の中間の位置での電界強度Eの変化を液晶層の厚み方向dに対して見積もった結果である。図11(b)は図11(a)に対応する微分係数、いわゆる電界強度変化の変化率をプロットしたものである。

【0074】電極幅Wが減少すると、図11(a)に示す電界強度Eの相対変化が僅かながら減少傾向を示すがほとんど同じ傾向を示した。図11(a)から分かるように電極の近傍( $d=0$ )から対向基板の配向制御膜近傍( $d=D$ )の範囲で、電界の強度は電極の近傍( $2d/L=0$ )が最も強く、それから遠ざかるほど電界強度は減少していく傾向を示す。また $L=2D$ を境にして、 $L>2D$ の範囲ではセル厚方向に電極近傍との電界強度比は数分の一の範囲にあるが、 $L<2D$ の範囲になるとその比は1桁以上に増大する。従って、 $L<2D$ の範囲では液晶の最大回転角度を与える位置d mが電極近傍に著しく近づくため、式(2)により電極近傍の液晶/配向膜界面に与える回転トルクWも著しく大きくなり残像強度も大きくなる。

【0075】そこで、本発明の第一の実施形態で示したように、配向制御膜とそれに近い電極、この場合画素電極5との間に絶縁膜7、及び保護絶縁膜8からなる膜厚Tの絶縁膜を形成することによって、電極側の配向制御膜近傍( $d=T$ )の電界強度E( $d=T$ )に対する、それと対向する配向制御膜近傍( $d=D$ )の電界強度E( $D$ )の相対的な比率を増加させることが可能である。それによって、液晶の最大回転角度を与える位置d mを電極界面から遠ざけることができ、液晶の回転トルクWを低減し、残像強度を低減・抑制することが可能になる。

【0076】また図11(b)から分かるように、電界強度の減少の変化率が最も急峻な点、 $2d/L=1/2$ 以上で電界強度の減少率が緩やかになる。従って、 $2d/L=1/2$ の点まで絶縁膜を形成することによって、すなわち膜厚Tを電極間隔Lの $1/4$ 以上にすることによって電界強度の変化が緩やかになり、また電極近傍の電界強度が相対的に半減し、液晶の最大回転角度を与える位置d mを電極界面から遠ざけることができる。さらに、絶縁膜の膜厚Tを電極間隔Lの $1/2$ 以上にすることによって、電極が形成されている基板の配向制御膜近傍の電界強度をさらに低減することができるためより効果的である。また絶縁膜の誘電率 $\epsilon_{PAS}$ の誘電率が小さい方がより薄い膜厚で上述の効果が達成でき、さらに液晶層の平均誘電率 $\epsilon_{LC}$ よりも小さい方がより有効で望ましい。

【0077】次に、本発明の第二の実施形態として、電圧を印加されて液晶層中に電界を発生させる画素電極と共通電極の少なくとも一方、若しくは両方を透明導電膜で構成し、絶縁膜を挟んで絶縁性を確保しつつ、画素の開口部で少なくともそれぞれの一部同士を重畳させて付加容量を形成し、画素の開口部の面積を減少させることなく、その重畳部分の付加容量を保持容量として活用する構成のIPS方式液晶表示装置を検討した。

【0078】図3は、本発明の第二の実施形態である液晶表示装置の構成を説明する画素部分の断面図である。図4は、本発明の第二の実施形態である液晶表示装置の電極構造を示す平面図である。

【0079】図3及び図4に示すように、本発明の第二の実施形態である液晶表示装置150は、一对の透明なガラス製の基板101, 115と、基板101, 115の間に挟持された液晶110と、電圧印加によって図3中の符号126で模式的に示される基板面に平行な成分を有する電界を発生させるよう、基板101に形成された共通電極102及び画素電極105並びに信号電極106及びアクティブ素子である薄膜トランジスタ(TFT)117と、基板101, 115上の液晶110に接触する面上に形成された液晶の配向制御膜109, 111と、液晶の配向状態に応じて光学特性を変える光学手段である偏光板116とからなる。

【0080】そして、本発明の第二の実施形態である液晶表示装置150においては、画素電極105と共通電極102との少なくとも一方が透明導電膜を用いて構成され、該画素の開口部で一部が絶縁膜104を介して互いに重畳し、付加容量を形成する構造を有する。そして、薄膜トランジスタ117の作用により共通電極102と画素電極105との間に電界126を発生させ、液晶110の液晶分子を電界126と直交するように基板101とほぼ平行な面内でスイッチ動作させることによって画像表示を行う。

【0081】また、本発明の第二の実施形態において、電圧を印加されて液晶層中に電界を発生させる画素電極と共通電極の少なくとも一方、若しくは両方を透明導電膜で構成し、絶縁膜を挟んで絶縁性を確保しつつ、画素の開口部で一方の電極を他方の電極に実質的に全部の面積で重畳させて付加容量を形成し、画素の開口部の面積を減少させることなく、その重畳部分の付加容量を保持容量として活用する構成のIPS方式液晶表示装置も可能である。このような構成の液晶表示装置においては、下層の共通電極102を櫛歯状にパターニングする必要が無く、製造工程を簡便化するとともに容量形成を行うことができる。かかる液晶表示装置を本発明の第三の実施形態として検討した。

【0082】図6は、本発明の第三の実施形態である液晶表示装置の構成を説明する画素部分の断面図である。図7は、本発明の第三の実施形態である液晶表示装置の

電極構造を示す平面図である。

【0083】図6及び図7に示すように、本発明の第三の実施形態である液晶表示装置250は、一対の透明なガラス製の基板201, 215と、基板201, 215の間に挟持された液晶210と、電圧印加によって図6中の符号226で模式的に示される基板面に平行な成分を有する電界を発生させるよう、基板201に形成された共通電極202及び画素電極205並びに信号電極206及びアクティブ素子である薄膜トランジスタ(TFT)217と、基板201, 215上の液晶210に接触する面上に形成された配向制御膜209, 211と、配向制御膜209と基板上の電極202および205の間に介在する絶縁層208と、液晶の配向状態に応じて光学特性を変える光学手段である偏光板216とからなる。

【0084】そして、本発明の第三の実施形態である液晶表示装置250においては、画素電極205と共通電極202との少なくとも一方が透明導電膜を用いて構成され、該画素の開口部で絶縁膜204, 207を介して互いに重疊し、付加容量を形成する構造を有し、薄膜トランジスタ217の作用により共通電極202と画素電極205との間に電界226を発生させ、液晶210の液晶分子を電界226と直交するように基板201とほぼ平行な面内でスイッチ動作させることによって画像表示を行う。

【0085】本発明の第二及び第三の実施形態においては、液晶層に電界を印加するための画素電極と共通電極の間隔Lは表示領域内の液晶層の厚みDよりも小さい( $2D/L > 1$ )ことが殆どである。このような第二、三の実施形態でも液晶層の厚み方向の電界強度の相対分布は図11とほぼ同等である。したがって、電極間隔Lが表示領域内の液晶層の厚みDの2倍よりも小さい( $2D/L > 1$ )場合、液晶層の電界の強度が液晶層の厚み方向に著しい非対称性を示すため、相対的に電極が形成されている基板側の配向制御膜近傍に著しい電界の集中が発生する。また、画素電極および共通電極それぞれの電極端部(エッジ)近傍の領域ではさらに著しい電界集中が発生し易い。このような場合には先に述べた液晶中のイオン性成分の吸着に加え、上述の液晶配向制御膜の界面の弾性変形が増加し著しい残像が発生し易い。

【0086】そこで本発明の第二の実施形態において、画素電極105と配向制御膜109との間に介在する保護絶縁膜107, 108の膜厚Tと残像のレベルとの相関を検討した結果、保護絶縁膜107, 108の膜厚Tが厚くなるほど、残像のレベルが効果的に低下していく傾向があることが分かった。特にその膜厚Tが画素電極105と共通電極102の間隔Lよりも大きい場合に、残像の低減効果が大きいことが分かった。また、画素電極105と配向制御膜109との間に介在する保護絶縁膜の膜厚Tを単に厚くするばかりではなく、塗布膜などを製膜方法を用いることにより電極エッジ近傍の段差を

平坦化、テーパー化することにより電極エッジ近傍の保護絶縁膜の膜厚を目標膜厚以上に厚くすることができるため電極エッジ近傍の電界集中を効果的に緩和することが可能である。その際、電極の最上部の液晶と接する配向制御膜表面の段差が50nm以下に平坦化されているとより効果的である。

【0087】さらに、画素電極105と共通電極102の間の絶縁膜104の膜厚を厚くすることによっても残像のレベルは低減され、電極間の絶縁膜を厚膜化することも有効であることが分かった。これは電極間の絶縁膜の膜厚Tを厚くすることは電極間隔Lを増加させたことに対応し、図11における $2D/L$ を小さくしたことに相当する。 $2D/L$ を小さくすると、電極が形成してある基板と対向する基板側の電界強度を相対的に増加させたことに相当し、実効的に液晶層の最大回転位置d<sub>m</sub>を増加させ、電極近傍から遠ざけるように働くため残像を低減することができる。

【0088】また、そこで本発明の第三の実施形態において、画素電極205と配向制御膜209との間に介在する保護絶縁膜208の膜厚と残像のレベルとの相関を検討した結果、保護絶縁膜208の膜厚が厚くなるほど残像のレベルが低下していく第二の実施形態の場合と同様の傾向があることが分かった。さらに、画素電極205と共通電極202の間の絶縁膜207, 204の膜厚を厚くすることによっても残像のレベルは低減され、第二の実施形態の場合と同様、電極間の絶縁膜を厚膜化することも有効であることが分かった。

【0089】このとき、画素電極と共通電極の少なくとも一方を構成する透明導電膜の材料としては、特に制限はないが、加工の容易さ、信頼性の高さ等を考慮してインジウム-チン-オキサイド(ITO)のようなチタン酸化物にイオンドープされた透明導電膜、またはイオンドープされた亜鉛酸化物が望ましい。

【0090】また、重畠部分に挟まれている絶縁膜については、特に制限はないが、高い信頼性を有する材料である窒化珪素、酸化チタン、酸化珪素、及びそれらの混合物が使用可能である。また、それらの無機系の絶縁膜に加えて有機材料、例えば有機高分子材料の絶縁膜を積層し保持容量を形成しても良い。その際、絶縁性、透明性に優れるアクリル系、またはエポキシアクリレート系の有機高分子材料を用いると良い。

#### 〔実施例〕

(実施例1) 以下、本発明の第1の実施形態である液晶表示装置の具体的構成である、本発明の第1の実施例について図1及び図2、更に後に説明する図8及び図9を用いて説明する。

【0091】本発明の第1の実施例である液晶表示装置50の製造において、基板1としては、厚みが0.7mmで表面を研磨したガラス基板を用いる。基板1上には電極2, 5, 6, 18の短絡を防止するための絶縁膜4,

薄膜トランジスタ17及び電極5, 6を保護する保護絶縁膜7を形成してTFT基板51とする。

【0092】図2は、薄膜トランジスタ17及び電極2, 5, 6の構造を示し、図2(a)は平面図、図2(b)はA-A'線に沿った断面図、図2(c)はB-B'線に沿った断面図である。尚、図1は図2(a)のC-C'線に沿った断面図である。

【0093】薄膜トランジスタ17は画素電極5、信号電極6、走査電極18及びアモルファスシリコン19から構成される。共通電極2と走査電極18はアルミニウム膜、そして信号電極6と画素電極5はクロム膜をパターニングして形成し、画素電極5と共通電極2との間隔Lは7μmとした。

【0094】尚、共通電極2と画素電極5については低抵抗でパターニングの容易なクロム膜を使用したが、ITO膜を使用し、透明電極を構成して、より高い輝度特性の達成することも可能である。

【0095】絶縁膜4と保護絶縁膜7は窒化珪素からなり、膜厚はそれぞれ0.2μmと0.3μmとした。またその上に形成された保護絶縁膜8はアクリル系の有機高分子からなり、膜厚は0.3μmとした。容量素子は2本の画素電極5の間に結合する領域において画素電極5と共に電極2で絶縁膜4を挟む構造として形成する。画素電極5は図2(a)において、3本の共通電極2の間に配置されている。画素数は1024×3(R, G, Bに対応)本の信号電極6と768本の走査電極18とから構成される1024×3×768個とする。

【0096】次に、配向制御膜として、p-フェニレンジアミン1.0モル%をN-メチル-2-ピロリドン中に溶解させ、これに3, 3', 4, 4'-(ビフェニルテトラカルボン酸二無水物1モル%を加えて20℃で12時間反応させて、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が約50,000のポリアミック酸ワニスを得た。このワニスを6%濃度に希釈してアミノプロピルトリエトキシシランを固形分の0.3重量%添加後、TFT基板51の上に印刷形成して220℃/30分の熱処理を行い、約80nmの緻密なポリイミド配向制御膜9を形成する。このように形成した配向制御膜の表面の凹凸は、画素電極および共通電極付近の段差を含めても約35nm以下に平坦化されていた。

【0097】次に、ラビングローラに取り付けたバフ布で配向制御膜表面をラビング処理し、液晶配向能を付与する。

【0098】もう一方の基板15上にはブラックマトリクス付きカラーフィルタ13を形成し、対向カラーフィルタ基板52とする。図8は、本発明の第1の実施例である液晶表示装置を構成するカラーフィルタ基板の構造を説明する図である。図8(a)は、カラーフィルタ基板の平面図であり、図8(b)は図8(a)のA-A'線に沿った断面図であり、図8(c)は図8(a)のB

-B'線に沿った断面図である。格子状のブラックマトリクス14, R, G, Bの3色からなるカラーフィルタ13、カラーフィルタ保護膜12が形成されている。カラーフィルタ保護膜12の上にはTFT基板51と同様の配向制御膜11を約80nmの膜厚で形成し、ラビング処理を施し液晶配向能を付与する。

【0099】本実施例では配向能を付与する方法としてラビング法を用いたが、それ以外の例えば紫外線硬化型樹脂溶液を塗布して配向制御膜とし、それに偏光紫外線光を照射して光化学反応を生じさせることにより液晶配向能を付与する方法や、水面上に展開した有機分子膜を基板上に引き上げて形成した配向性の良い多層膜を配向制御膜として用いる方法なども利用できる。

【0100】特に後者の二つの方法は、従来十分大きな界面チルト角を付与することが困難とされてきた配向制御方法であるが、IPS方式においては従来のTN方式に代表される縦電界方式と異なり界面チルト角が原理的に必要ないため、IPS方式との組み合わせにより量産性などの実用性を向上させることができる。

【0101】次に、これらの2枚の基板をそれぞれの液晶配向能を有する表面を相対向させて、分散させた球形のポリマービーズからなるスペーサを介在させて、周辺部にシール剤を塗布し、セルを組み立てた。2枚の基板のラビング方向は互いにほぼ並行で、かつ印加電界方向26とのなす角度を75°とした。このセルに誘電異方性 $\Delta\epsilon$ が正でその値が10.2(1kHz, 20°C)であり、屈折率異方性 $\Delta n$ が0.075(波長590nm, 20°C)、ねじれ弾性定数K2が7.0pN、ネマティック-等方相転移温度T(N-I)が約76°Cのネマティック液晶組成物Aを真空で注入し、紫外線硬化型樹脂からなる封止材で封止した。液晶層の厚み(ギャップ)は4.2μmの液晶パネルを作成した。このパネルのリターデーション( $\Delta n d$ )は、約0.31μmとなる。また、このパネルに用いた配向制御膜と液晶組成物と同等のものを用いてホモジニアス配向のセルを作成し、クリスタルローテーション法を用いて液晶のプレチルト角を測定したところ約2度を示した。このパネルを2枚の偏光板16で挟み、一方の偏光板の偏光透過軸を上記のラビング方向とほぼ平行とし、他方をそれに直交するように配置した。その後、駆動回路、バックライトなどを接続してモジュール化し、アクティブラチマトリクス液晶表示装置を得た。本実施例では低電圧で暗表示、高電圧で明表示となるノーマリクローズ特性とした。

【0102】図9は、本発明の第一の実施例である液晶表示装置を駆動するシステムの構成を説明するシステム図である。液晶表示装置50は、図9に示すように駆動LSIが接続され、TFT基板51の上に走査電極駆動用回路21、信号電極駆動用回路22、共通電極駆動用回路23を接続し、電源回路及びコントロール回路24から走査信号電圧、映像信号電圧、タイミング信号を供給

し、アクティブマトリクス駆動を行った。尚、図9においては、薄膜トランジスタ17の負荷として液晶(CLC)と容量素子(CS)が接続される様子を各画素毎に示している。

【0103】次に、本発明の第1実施例である液晶表示装置の表示品位を評価したところ、高品位の表示が確認されるとともに、中間調表示時における広視野角が確認された。

【0104】また、次に、本発明の第一実施例である液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定するため、ホトダイオードを組み合わせたオシロスコープを用いて評価した。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを30分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示、ここでは輝度が最大輝度の10%となるように全面を切り換える、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間として評価し、またウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度Bの輝度変動分の大きさ $\Delta B/B$ (10%)を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は3%以下である。

【0105】その結果、輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$ (10%)は約1%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも一切見られず、高い表示特性が得られた。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像の表示不良が低減される液晶表示素子を得ることができた。

【0106】また、この液晶表示装置のTFT基板側ならびにカラーフィルタ側の配向制御膜9, 11をそれぞれ削りだしKBrを用いてマイクロペレットを成形後FT-IRの吸収スペクトルを測定し、その後そのサンプルを300°C、1時間の焼成イミド化処理し同様の測定を行い、1500cm<sup>-1</sup>付近のベンゼン環骨格のC=C伸縮振動ピーク強度I(C=C)に対する1380cm<sup>-1</sup>付近のイミド結合のC-N伸縮振動ピーク強度I(C-N)の比率R=I(C=C)/I(C-N)を用いて、ポリアミック酸がほぼ完全にイミド化反応すると想定される300°C、1時間の焼成イミド化したサンプルの上記比率R=I(C=C)/I(C-N)を100としたときの相対値、いわゆる、相対イミド化率(%)=(R/R0)×100={I(C=C)/I(C-N)}/{I0(C=C)/I0(C-N)}×100を測定した。その結果、相対イミド化率はTFT側、カラーフィルタ側の配向制御膜9, 11ともに約70%であった。

【0107】また、この液晶表示素子の液晶/配向制御膜界面のガラス転移温度Tgを評価するため、ホットステージを用いて、上記輝度変動分 $\Delta B/B$ (10%)（残像強度）の温度依存性を測定した。その結果、室温から用いた液晶組成物Aのネマティック-等方相転移温

度T(N-I)近傍の約73°Cまでの間は、輝度変動分 $\Delta B/B$ (10%)は約3%以下と一定の値を示した。さらに、この液晶組成物Aとツイスト弾性定数、誘電率異方性 $\epsilon$ がほぼ同等で、T(N-I)点が115°Cと高い別の液晶組成物Bを用い、それ以外の液晶セル形成プロセス、材料を全く同じにして作製した液晶表示素子を用いて、同様な界面Tgの温度依存性を測定した。その結果、約100°Cを越えた付近で輝度変動分 $\Delta B/B$ (10%)が徐々に増加し、110°Cでは約10%に達した。以上の結果から、本実施例に用いた液晶表示素子の界面Tgは約100°Cと見積もられ、用いた液晶組成物AのT(N-I)点76°Cよりも高いことが分かった。

（実施例2）用いた配向制御膜以外は実施例1と同様にして、m-フェニレンジアミン1.0モル%をN-メチル-2-ピロリドン中に溶解させ、これに3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物1.0モル%を加え40°Cで6時間反応させ、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が約20,000のポリアミック酸ワニスを得た。このワニスを6%濃度に希釈してニアアミノプロピルトリエトキシシランを固形分の0.3重量%添加後、印刷形成して225°C/30分の熱処理を行い、約60nmの緻密なポリイミド配向制御膜を形成した。

【0108】また、上記と同様な製法で得たポリイミド配向制御膜の表面弾性率を走査型粘弹性顕微鏡(Scanning Viscoelasticity Microscopy、SVMと略記する)装置を用いて評価した。ここで、表面弾性率測定の原理について簡単に説明する。SVMは、近年、一般に良く知られている原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy、AFMと略記する)装置を応用し、AFMの探針とサンプル表面に斥力が働く領域、すなわち探針が表面に変形を与える状態でピエゾ素子を用いてサンプルに強制的に正弦的振動(歪み)を与え、探針からの同じ周期の応答振動(応力)を検出する。この応力と歪み信号の振幅および位相差からサンプル表面の動的粘弹性関数を評価するものである(詳しくは、田中 敬二ほか、高分子論文集、53巻(No.10)、1996、p582に記載されている)。

【0109】この装置を用いて、上記のポリイミド配向制御膜の10Hzの表面弾性率を測定した結果、約3GPaという値を得た。実施例1と同様、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定するため、ホトダイオードを組み合わせたオシロスコープを用いて評価した。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを30分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示、ここでは輝度が最大輝度の10%となるように全面を切り換える、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間として評価し、またウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度Bの

輝度変動分の大きさ $\Delta B/B$  (10%) を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は3%以下である。

【0110】その結果を輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$  (10%) は約2%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも一切見られず、高い表示特性が得られた。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像の表示不良が低減される液晶表示素子を得ることができた。

【0111】また、実施例1同様の方法で、配向制御膜の相対イミド化率、ならびにこの液晶/配向制御膜の界面 $T_g$ を評価した結果、相対イミド化率はTFT基板側、カラーフィルタ基板側ともに約72%、この界面 $T_g$ は約95°Cであり、用いた液晶組成物Aの $T(N-I) = 76°C$ 以上であった。

(実施例3) 用いた配向制御膜以外は実施例1と同様にして、4,4'-ジアミノジフェニルメタン1.0モル%をN-メチル-2-ピロリドンとジメチルアセトアミドの混合溶媒中に溶解させ、これに1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物1.0モル%を加え30°Cで12時間反応させ、その後メチルエステル化処理を行い、標準ポリスチレン換算重量平均分子量が約12,000~150,000のポリアミック酸メチルエステルのワニスを作製した。その後このワニスをゲル浸透クロマトグラフィを用いて重量平均分子量が約80,000、重量平均分子量/数平均分子量(MW/MN)が1.51の单分散ポリアミック酸ワニスに分集した。このワニスを6%濃度に希釈してアーミノプロピルトリエトキシシランを固形分で0.3重量%添加後、印刷形成して220°C/30分の熱処理を行い、約60nmの緻密なポリイミド配向制御膜を形成した。このように形成した配向制御膜の表面の凹凸は、画素電極及び共通電極附近の段差を含めても約40nm以下に平坦化されていた。また、このパネルに用いた配向制御膜と液晶組成物と同等のものを用いてホモジニアス配向のセルを作製し、クリスタルローテーション法を用いて液晶のプレチル角を測定したところ約3度を示した。

【0112】実施例1と同様、用いた配向制御膜の相対イミド化率を測定したところ、TFT基板側、カラーフィルタ基板側とも約75%の相対イミド化率を示した。また、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定するため、ホトダイオードを組み合わせたオシロスコープを用いて実施例1と同様の評価をした。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを30分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示、ここでは輝度が最大輝度の10%となるように全面を切り換える、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間として評価し、またウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度Bの輝度変動分の

大きさ $\Delta B/B$  (10%) を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は3%以下である。

【0113】その結果を輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$  (10%) は約2%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも一切見られず、高い表示特性が得られた。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像の表示不良が低減される液晶表示素子を得ることができた。

【0114】また、実施例1同様の方法で評価した配向制御膜の相対イミド化率はTFT基板側、カラーフィルタ基板側ともに約65%であった。またこのポリイミド配向制御膜のガラス転移点 $T_g$ を走査型サーマル顕微鏡を用いて評価した。これは原子間力顕微鏡AFMの探針の代わりに微小な熱電対を用いて表面のマイクロ示差熱分析を行う装置であり、これにより本実施例の配向制御膜の $T_g$ を評価した結果、約225°Cという値を得た。

(実施例4) 以下、本発明の第2の実施形態である液晶表示装置の具体的構成である、第4実施例について図3及び図4を用いて説明する。

【0115】本発明の第4の実施例である液晶表示装置150の製造において、基板101としては、厚みが0.7mmで表面を研磨したガラス基板を用いる。基板101上には電極102, 105, 106, 118の短絡を防止するための絶縁膜104, 薄膜トランジスタ117及び電極105, 106を保護する保護絶縁膜107を形成してTFT基板151とする。

【0116】図4は、薄膜トランジスタ117及び電極102, 105, 106の構造を示し、図4(a)は平面図、図4(b)はA-A'線に沿った断面図、図4(c)はB-B'線に沿った断面図である。尚、図3は図4(a)のC-C'線に沿った断面図である。

【0117】薄膜トランジスタ117は画素電極105、信号電極106、走査電極118及びアモルファスシリコン119から構成される。走査電極118はアルミニウム膜をパターニングし、信号電極106はクロム膜をパターニングし、そして共通電極102と画素電極105とはITOをパターニングして形成する。

【0118】絶縁膜104と保護絶縁膜107は塗化珪素からなり、膜厚はそれぞれ0.5μmと0.3μmとした。またその上に形成された保護絶縁膜108は誘電率約4のアクリル系の有機高分子からなり、膜厚は約0.2μmとし、表示領域の共通電極102、画素電極105の段差起因の表面の凹凸を平坦化した。容量素子120は2本の画素電極105の間に結合する領域及び開口部領域において画素電極105と共に電極102で絶縁膜104を挟む構造として形成する。画素電極105は図4(a)において、3本の共通電極102の間に配置されている。尚、本実施例においては共通電極を3本としているが、画素電極間の櫛歯状部分の間隔を狭めて

歯部分の本数を増やし、それに対応して共通電極の本数を増加させることも可能である。画素数は  $1024 \times 3$  (R, G, Bに対応) 本の信号電極 106 と 768 本の走査電極 108 とから構成される  $1024 \times 3 \times 768$  個とする。

【0119】次に、TFT基板 51 の上には実施例 1 と同様のポリイミド系配向制御膜 109 を 80 nm の膜厚で形成し、表面の凹凸の段差は約 48 nm となり、電極による段差約 150 nm を大幅に平坦化した。さらにその平坦化された表面には液晶を配向させるためのラビング処理を施し液晶配向能を付与した。

【0120】基板 115 上には、本発明の第 1 実施例である液晶表示装置 50 と同様の構成のブラックマトリクス 114 付きカラーフィルタ 113 を形成し、対向カラーフィルタ基板 152 とした。カラーフィルタ保護膜 112 の上には TFT 基板 151 と同様の配向制御膜 111 を 80 nm の膜厚で形成し、ラビング処理を施し液晶配向能を付与する。

【0121】TFT 基板 151 及びカラーフィルタ基板 152 における配向制御膜 109, 111 のラビング方向は互いにほぼ平行とし、かつ印加電界 126 の方向とのなす角度を 75 度とした。これらの基板間に平均粒径が  $4 \mu\text{m}$  の高分子ビーズをスペーサとして分散し、TFT 基板 151 とカラーフィルタ基板 152 との間に液晶 110 を挟み込んだ。

【0122】液晶 110 は、実施例 1 と同じ液晶組成物 A を用いた。この液晶組成物 A の平均誘電率  $\epsilon_{LC}$  は約 10 であった。

【0123】TFT 基板 151 とカラーフィルタ基板 152 を挟む 2 枚の偏光板 116 はクロスニコルに配置した。そして、第四の実施例である液晶表示装置 150 においては、低電圧で暗状態、高電圧で明状態をとるノーマリークローズ特性を採用した。

【0124】そして、本発明の第 4 の実施例である液晶表示装置を駆動するシステムの構成は第 1 実施例と同様であるので、構成の詳細は省略する。

【0125】次に、本発明の第 4 実施例である液晶表示装置の表示品位を評価したところ、高品位の表示が確認されるとともに、中間調表示時における広視野角が確認された。

【0126】また、次に、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定するため、ホトダイオードを組み合わせたオシロスコープを用いて評価した。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを 30 分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示、ここでは輝度が最大輝度の 10 % となるように全面を切り換える、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間として評価し、またウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度 B の輝度変動分の大きさ  $\Delta B / B$  (10 %) を残像強度として評価した。

但し、ここで許容される残像強度は 3 % 以下である。

【0127】その結果、輝度変動分である残像強度  $\Delta B / B$  (10 %) は約 2 % であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも見られず、高い表示特性が得られた。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像の表示不良が低減される液晶表示素子を得ることができた。

【0128】また、実施例 1 同様の方法で、配向制御膜の相対イミド化率、ならびにこの液晶/配向制御膜の界面  $T_g$  を評価した結果、相対イミド化率は TFT 基板側、カラーフィルタ基板側ともに約 76 %、この界面  $T_g$  は約 90 °C であり、用いた液晶組成物 A の  $T(N-I)$  = 76 °C 以上であった。さらに、実施例 3 同様の方法で、このポリイミド配向制御膜のガラス転移点  $T_g$  を走査型サーマル顕微鏡を用いて評価した結果、約 230 °C という値を得た。

(実施例 5) 本発明の液晶表示装置の第 5 の実施例は図 5 に示すように、画素電極 105 の直上に形成される保護絶縁膜が 108 の一層からなり、塗化珪素からなる保護絶縁膜 107 が有効な表示領域にはない構成になっている以外はほとんど第 4 の実施例と同じである。

【0129】画素電極 105 の直上に形成された保護絶縁膜 108 は誘電率約 4 のエポキシアクリレート系の有機高分子材料からなり、膜厚は約  $0.3 \mu\text{m}$  とし、表示領域の共通電極 102、画素電極 105 の段差起因の表面の凹凸を平坦化した。

【0130】次に、更にその保護絶縁膜 108 上には実施例 1 と同様のポリイミド系配向制御膜 109 を 80 nm の膜厚で形成したところ、表面の凹凸の段差は約 30 nm となり、電極による段差約 150 nm を大幅に平坦化した。さらにその平坦化された表面には液晶を配向させるためのラビング処理を施し液晶配向能を付与した。以下詳細は省略する。

【0131】次に、本発明の第 5 実施例である液晶表示装置の表示品位を評価したところ、高品位の表示が確認されるとともに、中間調表示時における広視野角が確認された。

【0132】また、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定するため、ホトダイオードを組み合わせたオシロスコープを用いて評価した。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを 30 分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示、ここでは輝度が最大輝度の 10 % となるように全面を切り換える、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間として評価し、またウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度 B の輝度変動分の大きさ  $\Delta B / B$  (10 %) を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は 3 % 以下である。

【0133】その結果、輝度変動分である残像強度  $\Delta B$

／B(10%)は約2.5%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも見られず、高い表示特性が得られた。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像の表示不良が低減される液晶表示素子を得ることができた。

(実施例6) 本発明の液晶表示装置の第6の実施例は、第4の実施例と使用した液晶、配向制御膜が異なり、それに伴ってラビング処理の方向が異なる。また保護絶縁膜108に誘電率約4のエポキシアクリレート系の有機高分子を用い、膜厚を約0.4 μmとして電極段差起因の表面の凹凸を平坦化した。それ以外は第4の実施例と同じ構成である。従って、構成の詳細は省略する。

【0134】第5実施例である液晶表示装置を構成する液晶は、シアノ構造を分子内に持ち、-2.2の負の誘電異方性を持ち、△nは0.1の液晶組成物Bである。この液晶組成物Bの平均誘電率ε<sub>LC</sub>は約4.5であった。また、配向制御膜には、第3の実施例で用いたポリアミック酸メチルエステルを用い、印刷形成して230°C/30分の熱処理を行い、約60nmの緻密なポリイミド配向制御膜を形成し、配向制御膜の表面の凹凸段差は電極付近でも約20nmとさらに平坦化した。従って、TFT基板側、カラーフィルタ基板側の配向制御膜のラビング方向は、お互いにほぼ平行であるが印加電界126の方向とのなす角度を15度とした。

【0135】そして、本発明の第5実施例である液晶表示装置を駆動したところ、本発明の第5実施例である液晶表示装置に比べ高電圧側での駆動となったが、その表示品位を評価したところ、高品位の表示が確認されるとともに、中間調表示時における広視野角が確認された。

【0136】実施例1と同様、用いた配向制御膜の相対イミド化率を測定したところ、TFT基板側、カラーフィルタ基板側とも約78%の相対イミド化率を示した。また、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定するため、ホトダイオードを組み合わせたオシロスコープを用いて実施例1と同様の評価をした。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを30分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示、ここでは輝度が最大輝度の10%となるように全面を切り換える。ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間として評価し、またウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度Bの輝度変動分の大きさ△B/B(10%)を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は3%以下である。

【0137】その結果を輝度変動分である残像強度△B/B(10%)は約1.6%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも一切見られず、高い表示特性が得られた。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像の表示不良が低減される液晶表示素子を得ること

とができた。

(実施例7) 以下、本発明の第3の実施形態である液晶表示装置の具体的構成である、本発明の第7の実施例について図6及び図7を用いて説明する。

【0138】本発明の第7の実施例である液晶表示装置250の製造において、基板201としては、厚みが0.7mmで表面を研磨したガラス基板を用いる。基板201上には電極202、205、206、218の短絡を防止するための絶縁膜204、薄膜トランジスタ217、薄膜トランジスタ217及び電極205、206を保護する保護絶縁膜207を形成してTFT基板251とする。

【0139】図7は、薄膜トランジスタ217及び電極202、205、206の構造を示す。

【0140】薄膜トランジスタ217は画素電極205、信号電極206、走査電極218及びアモルファスシリコン219から構成される。走査電極218はアルミニウム膜をバターニングし、信号電極206はクロム膜をバターニングし、そして共通電極202と画素電極205とはITOをバターニングして形成する。

【0141】絶縁膜204と保護絶縁膜207は窒化珪素からなり、膜厚はそれぞれ0.2μmと0.3μmとした。容量素子は画素電極205と共に共通電極202で絶縁膜204、207を挟む構造として形成する。さらに画素電極205の上に誘電率約4のアクリル系有機高分子材料からなる保護絶縁膜208を0.3μm形成した。

【0142】画素電極205は、ペタ形状の共通電極202の上層に重畳する形で配置されている。画素数は1024×3(R, G, Bに対応)本の信号電極206と768本の走査電極218とから構成される1024×3×768個とする。

【0143】次に、TFT基板251の上には実施例1と同様のポリイミド配向制御膜209を約80nmの膜厚で形成し、その表面には液晶を配向させるためのラビング処理を施し、液晶配向能を付与した。その結果、画素電極205周囲の表面の凹凸段差は約20nmになり、画素電極の段差約140nmを大幅に平坦化した。

【0144】基板215上には、本発明の第1実施例である液晶表示装置50と同様の構成のブラックマトリクス214付きカラーフィルタ213を形成し、対向カラーフィルタ基板252とした。カラーフィルタ保護膜212の上にはTFT基板251と同様の配向制御膜211を80nmの膜厚で形成し、ラビング処理を施す。

【0145】TFT基板251及びカラーフィルタ基板252における配向制御膜209、211のラビング方向は互いにほぼ平行とし、かつ印加電界226の方向とのなす角度を75度とした。これらの基板間に平均粒径が3μmの高分子ビーズをスペーサとして分散し、TFT基板251とカラーフィルタ基板252との間に液晶

210を挟み込んだ。

【0146】液晶210は、実施例1と同じ液晶組成物Aを用いた。この液晶組成物Aの平均誘電率 $\epsilon_{LC}$ は約10であった。

【0147】TFT基板251とカラーフィルタ基板252とを挟む2枚の偏光板216はクロスニコルに配置した。そして、第6実施例である液晶表示装置250においては、低電圧で暗状態、高電圧で明状態をとるノーマリークローズ特性を採用した。

【0148】そして、本発明の第7の実施例である液晶表示装置を駆動するシステムの構成は第1実施例と同様であるので、構成の詳細は省略する。

【0149】次に、本発明の第7実施例である液晶表示装置の表示品位を評価したところ、高品位の表示が確認されるとともに、中間調表示時における広視野角が確認された。また、実施例1と同様、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定するため、ホトダイオードを組み合わせたオシロスコープを用いて評価した。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを30分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示、ここでは輝度が最大輝度の10%となるように全面を切り替え、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間として評価し、またウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度Bの輝度変動分の大きさ $\Delta B/B$ (10%)を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は3%以下である。

【0150】その結果を輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$ (10%)は約2%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも一切見られず、高い表示特性が得られた。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像の表示不良が低減される液晶表示素子を得ることができた。

【0151】また、実施例1同様の方法で、この液晶/配向制御膜の界面 $T_g$ を評価した結果、この界面 $T_g$ は約105°Cであり、用いた液晶組成物Aの $T(N-I) = 76°C$ 以上であった。さらに実施例2同様の走査型粘弹性顕微鏡(SVM)装置を用いて、上記のポリイミド配向制御膜の50Hzの表面弾性率を測定した結果、約4GPaという値を得た。

(実施例8)用いた配向制御膜以外は実施例1と同様にして、ジアミン化合物として4,4'-ジアミノジフェニルメタンと、酸二無水物として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物からなるポリアミック酸を基板表面に印刷形成して、230°C, 30分の焼成、イミド化を行い、膜厚約50nm、表面の凹凸段差は約20nmに製膜した。その後、その表面に波長313nmの偏光光照射による光配向処理を行った。

【0152】その後、実施例1と同様にネマティック液

晶組成物Aを封入後、100°C, 10分のアニーリングを施し、上記の照射偏光方向に対してほぼ垂直方向に良好な液晶配向を得た。

【0153】このようにして、液晶層の厚みdが4.0μmの液晶表示装置を得た。また、このパネルに用いた配向制御膜と液晶組成物と同等のものを用いてホモジニアス配向のセルを作製し、クリスタルローテーション法を用いて液晶のプレチルト角を測定したところ約1度を示した。

【0154】実施例1同様の方法で、この液晶/配向制御膜の界面 $T_g$ を評価した結果、この界面 $T_g$ は約85°Cであり、用いた液晶組成物Aの $T(N-I) = 76°C$ 以上であった。また、実施例1と同様、ウインドウパターンを用いて、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に評価した結果、輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$ (10%)は約3%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも一切見られず、高い表示特性が得られた。

【0155】また、この配向制御膜の相対イミド化率を評価したところ、約80%であった。

(実施例9)実施例8と同様のポリアミック酸系の配向制御膜を基板表面に塗布後、220°C, 30分の焼成、イミド化を行い、XeCl2ガスのエキシマレーザーを用い波長308nmの偏光光照射による光配向処理を行った。

【0156】その後、実施例4と同様にネマティック液晶組成物Aを封入後、100°C, 10分のアニーリングを施し、上記の照射偏光方向に対してほぼ垂直方向に良好な液晶配向を得た。

【0157】このようにして、液晶層の厚みdが4.0μmの液晶表示装置を得た。また、このパネルに用いた配向制御膜と液晶組成物と同等のものを用いてホモジニアス配向のセルを作製し、クリスタルローテーション法を用いて液晶のプレチルト角を測定したところ約1度を示した。

【0158】実施例3同様の方法で、この配向制御膜の $T_g$ を評価した結果、 $T_g$ は約225°Cであり、用いた液晶組成物Aの $T(N-I) = 76°C$ 以上であった。また、実施例1と同様、ウインドウパターンを用いて、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に評価した結果、輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$ (10%)は約2%であり、目視による画質残像検査においても、画像の焼き付け、残像による表示むらも一切見られず、高い表示特性が得られた。また上記配向制御膜の相対イミド化率を評価したところ、約76%であった。

(比較例1)用いた配向制御膜以外は実施例1と同様にして、ジアミン化合物として2,2-ビス(4-(p-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサンと、酸無水物と

して3, 3', 4, 4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物からなるポリアミック酸ワニスをを基板表面に印刷形成して、200°C/30分の熱処理を行い、約70 nmの緻密なポリイミド配向制御膜を形成した。また、この液晶表示装置に用いた配向制御膜、液晶組成物と同等のものを用いてホモジニアス配向のセルを作製し、クリスタルローテーション法を用いて液晶のプレチルト角を測定したところ約7度を示した。

【0159】次に、実施例1と同様、このように作製した液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定評価した。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを30分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示に全面を切り換え、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間、及びウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度Bの輝度変動分の大きさ $\Delta B/B$  (10%)を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は3%以下である。

【0160】その結果、輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$  (10%)は約5%と大きく、残像が消失するまでの時間も約30分掛かり、目視による画質残像検査においても、明らかな画像の焼き付け、残像による表示むらとして確認された。このように上記配向制御膜を使用することにより画像の焼き付け、残像による表示不良が目立った。

【0161】また、実施例1同様の方法で、この配向制御膜の相対イミド化率を評価した結果、TFT側、カラーフィルタ側とともに約56%であった。さらに実施例2同様の走査型粘弾性顕微鏡(SVM)装置を用いて、上記のポリイミド配向制御膜の10 Hzの表面弾性率を測定した結果、約0.3 GPaという値を得た。

(比較例2) 絶縁膜104を膜厚0.6 μmの塗化珪素で形成後、その上部に画素電極105をITOで形成し、さらにその上には保護絶縁膜107を膜厚0.2 μmの塗化珪素で形成、その後は保護絶縁膜108を形成せずに直接ポリアミック酸系配向制御膜109を約60 nmの膜厚で形成した。その結果、画素電極205周りの表面の凹凸段差は約150 nmであり、画素電極それ自体の段差形状とほとんど変わらなかった。

【0162】それ以外の構成は実施例4と同様にして液晶表示装置を作成し、液晶表示装置の画像の焼き付け、残像を定量的に測定評価した。まず、画面上に最大輝度でウインドウのパターンを30分間表示し、その後、残像が最も目立つ中間調表示に全面を切り換え、ウインドウのエッジ部のパターンが消えるまでの時間を残像時間、及びウインドウの残像部分と周辺中間調部分の輝度Bの輝度変動分の大きさ $\Delta B/B$  (10%)を残像強度として評価した。但し、ここで許容される残像強度は3%以下である。

【0163】その結果、輝度変動分である残像強度 $\Delta B/B$  (10%)は約5%と大きく、残像が消失するまで

の時間も約30分掛かり、目視による画質残像検査においても、明らかな画像の焼き付け、残像による表示むらとして確認された。

#### 【0164】

【発明の効果】本発明によれば、液晶をほぼ基板面内で回転動作させ液晶の複屈折性を用いて表示を行うIPS方式の液晶表示装置において、画像の焼き付け、残像現象による表示むらの少ない高画質で量産性の優れた液晶表示装置を提供することが可能になる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態である液晶表示装置の構成を説明する画素部分の断面図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態である液晶表示装置の電極構造を示す平面図である。

【図3】本発明の第2の実施の形態である液晶表示装置の構成を説明する画素部分の断面図である。

【図4】本発明の第2の実施の形態である液晶表示装置の電極構造を示す平面図である。

【図5】本発明の第2の実施の形態であるもう一つの液晶表示装置の構成を説明する画素部分の断面図である。

【図6】本発明の第3の実施の形態である液晶表示装置の構成を説明する画素部分の断面図である。

【図7】本発明の第3の実施の形態である液晶表示装置の電極構造を示す平面図である。

【図8】本発明の第1の実施例である液晶表示装置を構成するカラーフィルタ基板の構造を説明する図である。

【図9】本発明の第1の実施例である液晶表示装置を駆動するシステムの構成を説明するシステム図である。

【図10】本発明のIPS方式の液晶表示装置の液晶の動作を説明する図である。

【図11】本発明の実施の形態で用いられる残像強度と配向制御膜の相対イミド化率の関係を説明する図である。

【図12】(a) 本発明の実施の形態で用いられる電極間隔・液晶層の厚み方向に対する電界強度変化の関係を説明する図である。(b) (a) に示した電極間隔・液晶層の厚み方向に対する電界強度変化の変化率の関係を説明する図である。

#### 【符号の説明】

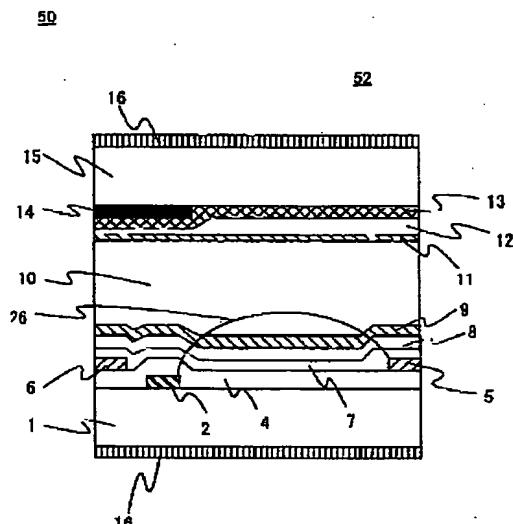
1, 15, 101, 115, 201, 215…基板、  
2, 102, 202…共通電極(コモン電極)、3…界面上の分子長軸配向方向(ラビング方向)、4, 104, 204…絶縁膜、5, 105, 205…画素電極(ソース電極)、6, 106, 206…信号電極(ドレイン電極)、7, 8, 107, 108, 207, 208…保護絶縁膜、9, 11, 109, 111, 209, 211…配向制御膜、10, 110, 210…液晶層(液晶層中の液晶分子)、12, 112, 212…カラーフィルタ保護膜、13, 113, 213…カラーフィルタ、14, 114, 214…ブラックマトリクス、1

6, 116, 216…偏光板、17, 117, 217…  
薄膜トランジスタ、18, 118, 218…走査電極  
(ゲート電極)、19, 119, 219…アモルファス  
シリコン、20, 120, 226…容量素子、21…走査  
電極駆動用回路、22…信号電極駆動用回路、23…共

通電極駆動用回路、24…コントロール回路、26, 126, 225…電界方向、30…偏光板偏光透過軸方向、50, 150, 250…液晶表示装置、51, 151, 251…TFT基板、52, 152, 252…カラーフィルタ基板。

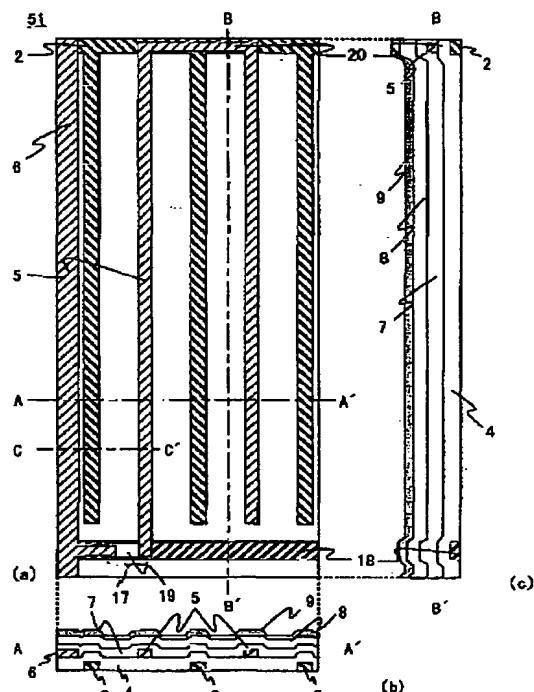
【図1】

1



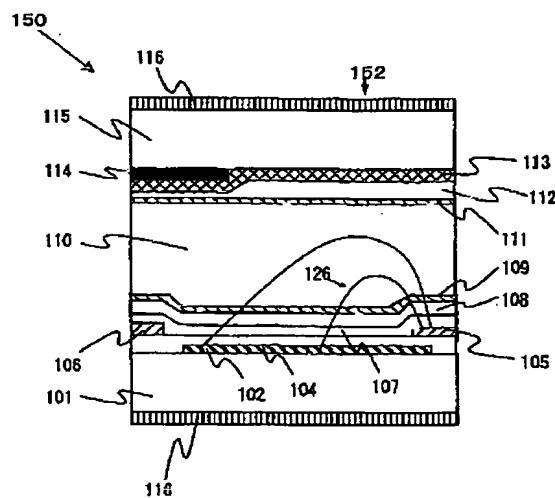
【図2】

圖 2



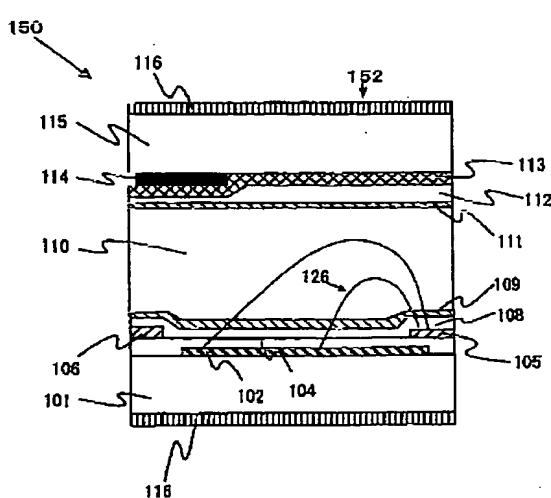
〔図3〕

3



【图5】

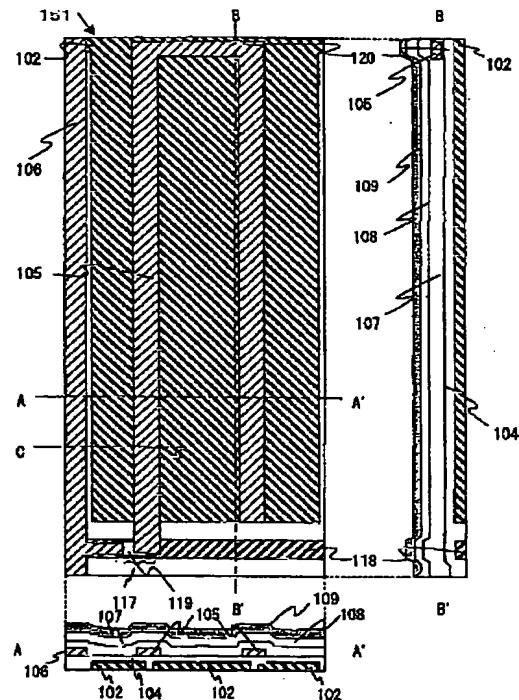
图 5



## Best Available Copy

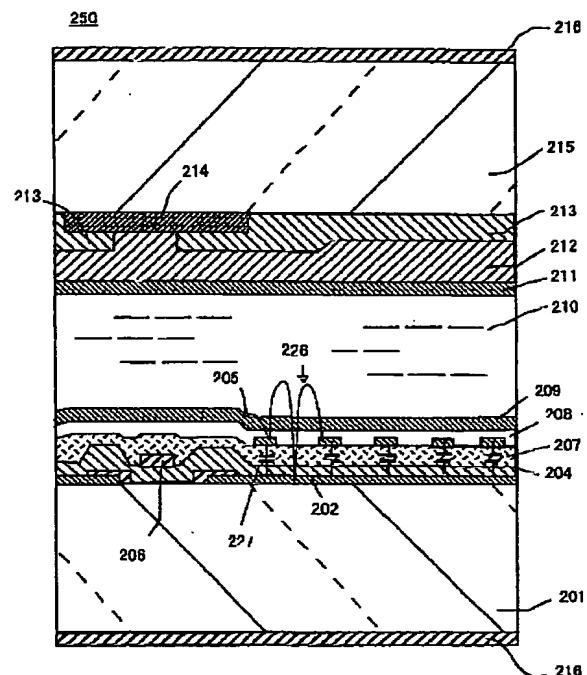
【図4】

図 4



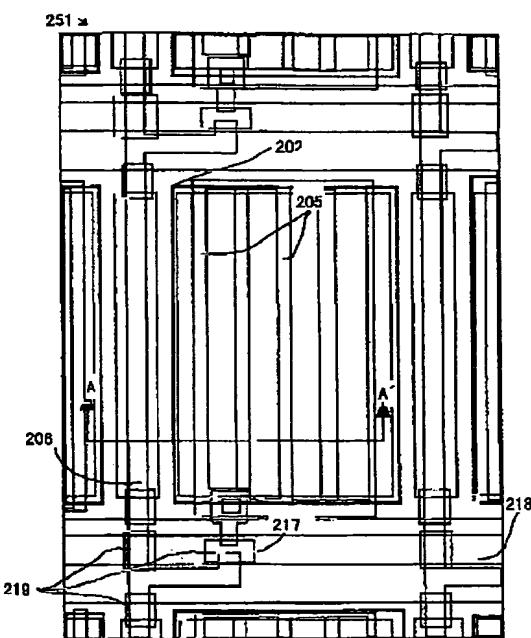
【図6】

図 6



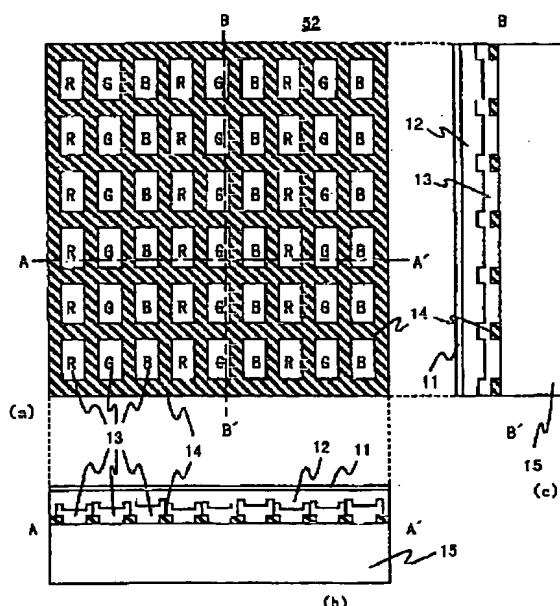
【図7】

図 7



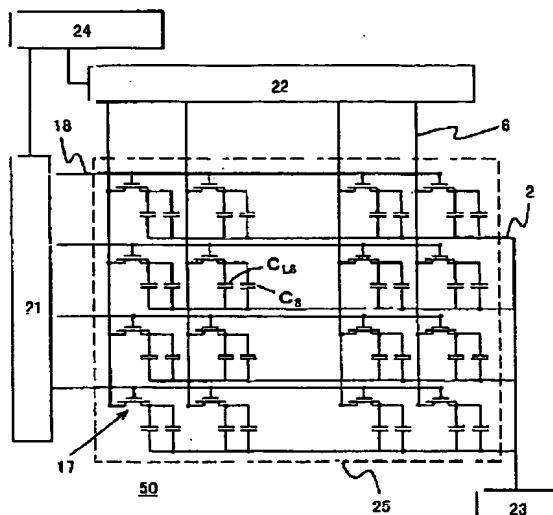
【図8】

図 8



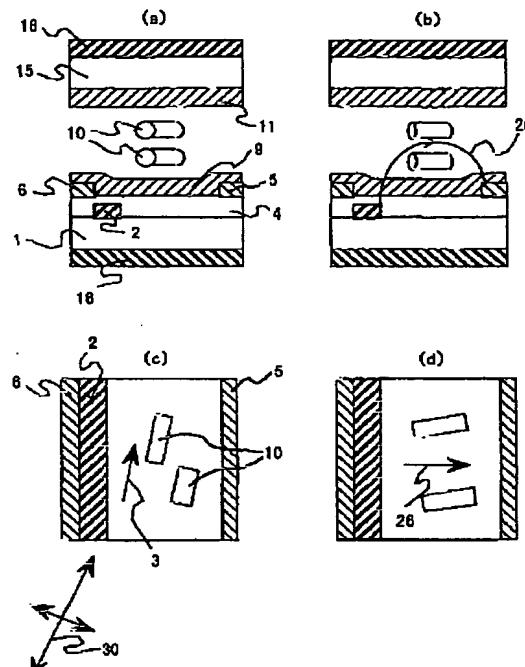
【図9】

図 9



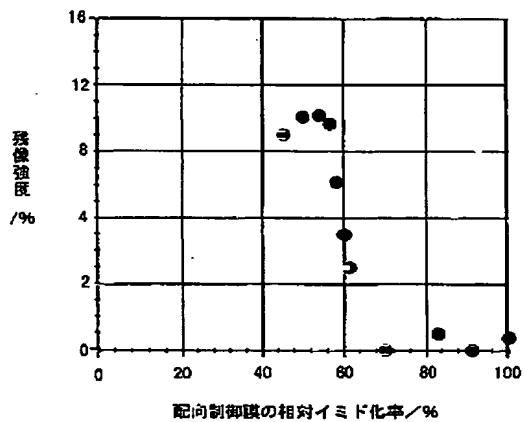
【図10】

図 10



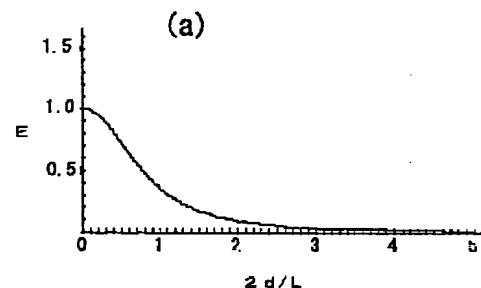
【図11】

図 11

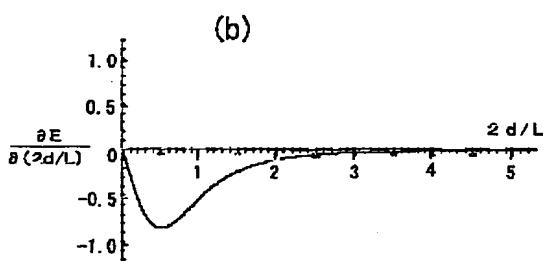


【図12】

図 12



(a)



(b)

## フロントページの続き

(72)発明者 梅田 啓之 F ターム(参考) 2H090 HA03 HB03X HB04X HB08X  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 HB08Y HD03 KA05 LA01  
式会社日立製作所日立研究所内 LA04 LA15 MA02 MB12  
(72)発明者 大阿久 仁嗣 2H092 GA14 HA03 JA24 JB05 JB56  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 JB58 KA05 KB24 NA01 PA02  
式会社日立製作所日立研究所内 PA08 QA07  
(72)発明者 近藤 克己 4J043 PA02 PA15 PA19 QB15 QB26  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株 RA06 RA35 SA06 TA22 UA022  
式会社日立製作所日立研究所内 UA032 UA121 UA122 UA131  
UA141 UA151 UA261 UA262  
UA361 UB011 UB012 UB021  
UB061 UB121 UB122 UB131  
UB152 UB281 UB301 UB401  
VA011 VA021 VA022 VA031  
VA041 VA051 VA062 VA081  
VA101 VA102 XA16 XA19  
YA06 ZB23